جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم والتقنيات فاس
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE FÈS

N° d'ordre : 69/2022

Centre des Etudes Doctorales : Sciences et Techniques et Sciences Médicales
Formation Doctorale : Sciences de l'Ingénieur, Sciences Physiques, Mathématiques et Informatique
Discipline : Physique.
Spécialité* : Sciences des Matériaux.
Laboratoire : Signaux Systèmes et Composants (LSSC- FST Fès)

Thèse pour l'obtention de DOCTORAT

Synthèse et Etude des propriétés physicochimiques des matériaux multiferroïques biphasés PZT/BFO et PZT/CFO

Préparée par : Mlle. AHABBOUD Malika

Soutenue le 05/11/2022 devant le jury :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
IDRISSI KANDRI Noureddine	PES	FST Fès	Président
ALAMI Mohammed	PES	ENSAM Meknès UMI	Rapporteur
LOTFI El Mostapha	PES	ENSAM RABAT U-Med-V	Rapporteur
HAMEDI L'habib	PES	FST Fès	Rapporteur
ENNADI Abdelali	PES	FST Fès	Examinateur
AHJYAJE Fatima Zahra	PH	FP-Taza	Examinateur
LAMCHARFI Taj-Dine	PES	FST Fès	Directeurs de thèse
ABDI Farid			

Laboratoire d'accueil : -*Signaux, Systèmes et Composants*

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès

LSSC Laboratoire Signaux Systèmes et Composants

DEDICACES

"Un sourire coûte moins cher que l'électricité, mais il donne autant de lumière". L'abbé Pierre

"La vie n'est pas un problème à résoudre mais une réalité à expérimenter". Bouddha

"L'éducation est plus qu'un métier, c'est une mission, qui consiste à aider chaque personne à reconnaitre ce qu'elle a d'irremplaçable et d'unique, afin qu'elle grandisse et s'épanouisse". Jean-Paul II

Cette thèse est dédiée à :

- *A la mémoire de mon très cher père.*
- *A ma très chère mère.*
- *A mes chers frères et sœurs.*
- *A toutes mes amies.*
- *Et a tous ceux qui me sont chers.*

Malika AHABBOUD.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire signaux Systèmes et Composants (LSSC) équipe Ingénierie des Matériaux, de la faculté des Sciences et Techniques (FST), Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (USMBA), sous la direction des Professeurs Taj-dine LAMCHARFI et Farid ABDI.

Tout d'abord et avant tout, je remercie profondément Allah le Tout-puissant qui m'a apporté son aide pour réaliser ce travail et pour tout ce qu'il m'a accordé.

En second lieu, je tiens à exprimer mon respect et mes remerciements à mon directeur de thèse, le professeur ***Taj-dine LAMCHARFI****. Ses conseils, sa patience et ses encouragements ont été inestimables tout au long de mes activités de recherche et ont rendu cette thèse réalisable. Grâce à lui, j'ai appris à toujours croire en moi, à travailler dur pour surmonter les obstacles, à résister aux frustrations, et bien d'autres choses encore. Il m'a généreusement offert tout ce que j'aurais pu espérer.*

Je suis très reconnaissante à mon deuxième directeur de thèse le professeur et le Directeur du laboratoire signaux, systèmes et composants de la Faculté des Sciences et Techniques ***Farid Abdi*** *pour toutes ses remarques judicieuses et tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de cette thèse. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoigné m'ont été d'une grande aide.*

Ça a été vraiment un honneur de travailler dans le laboratoire LSSC et de participer au charme de l'aventure scientifique en tant que doctorante.

Je tiens à remercier Monsieur ***IDRISSI KANDRI Noureddine*** *Professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Fès pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

Je remercie madame ***AHJYAJE Fatima Zahra*** *Professeur à la Faculté poly-disciplinaire de Taza, et monsieur* ***ENNADI Abdelali*** *Professeur à la Faculté des Sciences et technique de Fès, d'avoir participé à ce jury, en tant qu'examinateurs.*

*Je suis très reconnaissant à **LOTFI El mostapha** Professeur à l'ENSAM RABAT, **ALAMI Mohammed** Professeur à l'ENSAM Meknès, et **HAMEDI L'habib** Professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Fès pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux de thèse en acceptant de rapporter cette thèse et de m'avoir fait part, au cours de ma soutenance, de commentaires précieux qui ont été déterminants pour l'amélioration de cette thèse.*

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leurs précieuses discussions qui ont toujours permis d'apporter une nouvelle perspective aux problèmes à résoudre.

Je remercie les techniciens et les techniciennes de la cité d'innovation de l'USMBA tout particulièrement Madame Lamyae BOUMAZZOUGHE, pour les caractérisations de DRX et l'infrarouge et Monsieur Hamza EL BRAHMI pour les caractérisations MEB.

Je remercie également le professeur Mustapha HADDAD de la faculté des sciences Meknès pour les caractérisations de spectroscopie Raman ainsi que le professeur OMARI Lhaj El Hachemi de la faculté des sciences Ben M'Sik Université Hassan II de Casablanca pour les caractérisations des propriétés magnétiques.

Je suis éternellement reconnaissante à ma famille, qui a toujours été là pour moi avec un amour et un soutien inconditionnels, je lui dédie cette thèse. Je suis redevable à ma mère et à mes deux frères Saïd et Mohamed, à mes deux sœurs Hafida et Fatima Zahra pour leur soutien moral et matériel, leur grande patience et leur amour sincère. Sans leur soutien, mon parcours vers les études supérieures n'aurait pas été possible. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers ma tante M'barka pour m'avoir aimée et soutenue.

Enfin, je voudrais souhaiter la plus cordiale des salutations à tous ceux que j'ai rencontré au cours de cette thèse.

Malika AHABBOUD.

Liste des abréviations et des symboles

APV	Acide polyvinylique
BFO	La ferrite de bismuth $BiFeO_3$
C	Constante de Curie
CFO	La ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$
DRX	Diffraction des rayons X
Ea	Énergie d'activation
FC	Field-cooled(champ refroidi)
FeRAM	Ferroelectric random access memory
FWHM	Full Width at Half Maximum
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
M	Magnétisation
M	Module électrique
ME	Magnétoélectrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MFRAM	multiferroic random access memory
MRAM	Magnetic random access memory
NME	Nanoparticules magnétoélectriques
NTCR	Coefficient de Résistivité Thermique Négatif
PCxZT	$Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$
PFxZT	$Pb_{1-x}Fe_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$
PM	Phase morphotropique
PT	Titanate de plomb $PbTiO_3$
PTCR	Coefficient de Résistivité Thermique Positif
PZ	Zirconate de plomb $PbZrO_3$
PZT	Titano de zirconates de plomb $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
PZTCx	$Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$
PZTFx	$Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_x\ O_{3-x}$
RFM	Résonance ferromagnétique
SI	Spectroscopie d'impédance
Tc	Température de Curie

Tm	Température maximale
ZFC	Zero-field cooled(champ nul refroidi)
Tan(δ)	Perte diélectrique
ε_r	Constante diélectrique
σ	Conductivité électrique
ε_0	Constante diélectrique absolue du vide
σ_{AC}	Conductivité électrique alternative

Résumé

En raison des récentes recherches de miniaturisation dans le domaine de l'électronique, les matériaux ferroélectriques ont été rendus très attractifs dans de nombreuses applications grâce à leurs diverses propriétés physiques. Récemment, Les chercheurs portent de plus en plus un intérêt particulier aux matériaux dits multiferroïques qui surmontent les inconvénients des ferroélectriques (FE) et ferromagnétiques (FM) tout en conservant les avantages de ces deux types de matériaux. Dans cette thèse nous nous intéressons à la synthèse et la caractérisation des matériaux multiferroïques à base de plomb. Ainsi, nous avons étudié le système à structure pérovskite $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT) dopé au fer et au cuivre et les solutions solides (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-x$CoFe_2O_4$ (PZT-CFO) et (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-x$BiFeO_3$ (PZT-BFO).

En premier lieu, les céramiques PZT dopées aux ions magnétiques Cu^{2+} et Fe^{2+} dans le site Pb^{2+} et dans le site (Zr^{4+}/Ti^{4+}) sont préparées par la méthode sol gel avec une température de calcination de 700°C. Les résultats de l'étude structurale montrent la coexistence de la phase tétragonale et rhomboédrique. L'étude des propriétés diélectriques montre un comportement indépendant de la fréquence pour les basses fréquences et indiquent une transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Par ailleurs, un phénomène de résonance piézo-électrique est observé pour les hautes fréquences

Dans le cas de la solution solide (1-x)PZT-xCFO, le CFO est synthétisé par la voie solide et les deux composés sont calcinés. Deux cas ont été étudiés : le mélange des deux matériaux est effectué après la calcination et le mélange est effectué avant la calcination. L'affinement Rietveld des diagrammes DRX confirme la formation d'une structure spinelle cubique pour la phase ferrite (CFO) et tétragonale avec une structure pérovskite rhomboédrique pour la phase ferroélectrique (PZT). Les résultats des études MEB montre une distribution non uniforme des grains de CFO dans les composites étudiées. La constante diélectrique augmente avec la teneur en CFO, avec l'apparition d'un phénomène de la relaxation diélectrique.

Les résultats DRX des composites (1-x)PZT-xBFO montre la présence de phases pures $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ et $BiFeO_3$. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie Raman. La valeur de constante diélectrique ε_{max} augmente avec l'augmentation de teneur en BFO dans les composés (1-x)PZT-xBFO et les pertes diélectriques augmentent.

Mots clés : Matériaux multiferroïques, $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, Solutions solides, PZT-CFO, PZT-BFO, Transition de phase, Diélectrique, Relaxation.

Abstract

In electronic field research, the miniaturization of devices has made ferroelectric materials very attractive in many applications thanks to their various physical properties. Recently, researchers are increasingly interested in so-called multiferroic materials that overcome the disadvantages of ferroelectric (FE) and ferromagnetic (FM) while retaining the advantages of these two types of materials.

In this thesis we are interested in the synthesis and characterization of lead-based multiferroic materials. Thus, we studied the system $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT) with perovskite structure, pure and doped with iron and copper and the solid solutions (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-x$CoFe_2O_4$ (PZT-CFO) and (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-x$BiFeO_3$ (PZT-BFO).

Firstly, PZT ceramics doped with Cu^{2+} and Fe^{2+} magnetic ions on the Pb^{2+} site and the (Zr^{4+}/Ti^{4+}) site are prepared by the sol-gel method at the temperature of calcination of 700°C. Results of the structural study highlight the coexistence of the tetragonal and rhombohedral phases. The study of the dielectric properties shows a frequency-independent behavior for the low frequencies and indicate a transition from the ferroelectric phase to the paraelectric phase and a resonance phenomenon for the high frequencies.

For of the (1-x)PZT-xCFO solid solution, the CFO is synthesized by the solid route. Two cases were studied: the mixture of the two materials PZT and CFO is carried out after calcination and the mixture is carried out before calcination. The Rietveld refinement of the XRD diagrams confirms the formation of a cubic spinel structure for the ferrite phase (CFO) and a tetragonal structure with a rhombohedral perovskite structure for the ferroelectric phase (PZT). The SEM studies show a non-uniform distribution of CFO grains The dielectric constant increases with the CFO content, with the appearance of a dielectric relaxation phenomenon.

The XRD results of (1-x)PZT-xBFO composites show the presence of pure $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ and $BiFeO_3$ phases. These results are confirmed by Raman spectroscopy. The value of dielectric constant ε_{max} increases with increasing BFO content in (1-x)PZT-xBFO compounds and the dielectric losses increase.

Keywords: Multiferroic materials, $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, solid solutions, PZT-CFO, PZT-BFO, Phase transition, Dielectric, Relaxation,

Sommaire

DEDICACES I
REMERCIEMENTS II
Liste des abréviations et des symboles IV
Résumé VI
Abstract VII
Sommaire VIII
Liste des figures XIV
Liste des tableaux XXI
Introduction générale 1
Chapitre I. Les matériaux multiferroïques ; Applications et techniques de caractérisation 4
I . Les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectriques 5
I.1 . Les matériaux diélectriques 5
I.2 . Propriétés diélectriques 6
I.2.1 . La constante diélectrique 6
I.2.2 . Rigidité diélectrique 6
I.2.3 . Perte diélectrique 7
I.3 . Polarisation 7
I.4 . Cycle d'hystérésis 8
I.5 . Température de Curie et transition de phase : 9
I.6 . La Piézoélectricité 11
I.6.1 . Principe et historique 11
I.6.2 . Effet piézoélectrique 11
I.7 . La ferroélectricité 13
II . Les titano zirconates de plomb $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) 14
II.1 . Introduction 14
II.2 . Description de la structure pérovskite 15
II.3 . Diagramme de phase de la solution solide PZT 16
II.4 . Dopage des matériaux PZT 17
III . Les ferroélectriques relaxeurs 18
IV . Matériaux multiferroïques 18
IV.1 . Définition 18
IV.2 . Type des multiferroïques 20
IV.2.1 . Matériaux multiferroïques monophasés 20
IV.2.2 . Matériaux multiferroïques composites 21
V . Le Ferromagnétisme 24

VI . Applications des matériaux multiferroïques 25
VI.1 . Applications des capteurs en composite magnétoélectrique 26
VI.2 . Applications médicales 27
VI.3 . Les Mémoires ME 28
VI.3.1 . Mémoires magnétoélectrique à accès aléatoire 28
VI.4 . Les Résonateurs ME 29
Partie B: Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des matériaux 30
I . Techniques de synthèse 30
I.1 . La synthèse par voie liquide 30
I.1.1 . Le procédé sol-gel 30
I.1.1.1 . Mécanisme de la voie sol-gel 31
I.1.2 . La synthèse par Co-précipitation 33
I.1.3 . Synthèse par voie hydrothermale 33
I.2 . Synthèse par la voie solide 36
I.3 . Mise en forme des céramiques pour le frittage 36
I.4 . Le frittage 37
II . Caractérisations physico-chimiques des matériaux 37
II.1 . Caractérisation des céramiques par diffraction des rayons X 37
II.1.1 . Raffinement Rietveld 39
II.1.1.1 . Affinement structural par ajustement de profil total 39
II.1.1.2 . Critères d'ajustement 40
II.1.1.3 . Raffinement multiphasé 41
II.2 . La spectroscopie Raman 42
II.2.1 . Principe 42
II.2.2 . Appareillage 44
II.3 . La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 45
II.4 . La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 47
II.5 . Spectroscopie UV-visible 49
II.5.1 . Loi de Beer Lambert 50
II.6 . Mesures diélectriques 52
II.6.1 .Détermination de ε' et $\tan\delta$ 52
II.6.2 . Relaxation diélectrique 54
II.6.3 . Types de relaxation diélectrique 54
II.6.3.1 . Relaxation du type Debye 54
II.6.3.2 . Relaxation de type Maxwell-Wagner 55
II.6.4 . Spectroscopie d'impédance 56
II.7 . Module électrique et énergie d'activation 58

II.8 . Caractérisations magnétiques 59
II.9 . Conclusion 62
Chapitre II. Synthèse et caractérisation des matériaux PFxZT, PZTFx, PZTCx, PCxZT. 63
I . Introduction 64
II . Méthode de préparation des céramiques $Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PCxZT), Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$ (PZTCx),$Pb_{1-x}Fe_x$ $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})$ O_3 (PFxZT), et Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_x$ O_{3-x} (PZTFx): 64
II.1 . Synthèse des poudres PCxZT, PZTCx, PFxZT et PZTFx : 64
II.2 . Etape de calcination 66
II.3 . La mise en forme et le frittage 67
II.3.1 . Mise en forme des pastilles 67
II.3.2 . Frittage des céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT et PZTFx : 68
III . Caractérisations physico-chimiques des matériaux PFxZT 68
III.1 . Analyse par diffraction des rayons X du PZT pur 68
III.2 . Analyse par diffraction des rayons X des matériaux PFxZT 72
III.3 . La caractérisation par Spectroscopie Raman 77
III.4 . La caractérisation par microscopie électronique à balayage 83
III.5 . Les mesures diélectriques 85
III.5.1 . Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température 85
III.5.2 . Les pertes diélectriques en fonction de la température 90
III.5.3 . Constante diélectrique en fonction de la fréquence 92
III.6 . Les propriétés électriques 94
III.6.1 . Variation de Z" en fonction Z' pour les composés PFxZT 94
III.6.2 . Etude de la conductivité 97
III.6.3 Etude de la conductivité en fonction de la température des céramiques PZTFx..... 102
IV . Caractérisations physico-chimiques des matériaux (PZTFx) 106
IV.1 . Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X 106
IV.2 . La caractérisation par Spectroscopie Raman 112
IV.3 . La caractérisation par MEB 117
IV.4 . Les caractérisations diélectriques 119
IV.4.1 . La permittivité diélectrique ε_r des céramiques PZTFx en fonction de la température 119
IV.4.2 . La permittivité diélectrique ε_r des céramiques PZTFx en fonction de la fréquence . 124
IV.5 . Spectroscopie d'impédance 126
IV.5.1 . Variation de Z" en fonction Z' des composés PZTFx 126
IV.5.2 . Etude de la conductivité en fonction de la fréquence 129
IV.5.3 Evolution de la conductivité en fonction de la température : 132
IV.6 . Propriétés optiques des céramiques PZTFx 136

IV.6.1 . Mesure de la réflectance et de l'absorption 136
IV.6.2 . Détermination de l'énergie du gap optique 138
V . Caractérisation structurale des poudres PCxZT 141
V.1 . Analyse par diffraction de rayon X 141
V.2 . Caractérisation par spectroscopie Raman 146
V.3 . La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 150
V.4 . Propriétés diélectriques 153
V.4.1 . Evolution de la permittivité relative des matériaux PCxZT en fonction de la température 153
V.4.2 . La permittivité diélectrique ε_r des céramiques PCxZT en fonction de la fréquence . 157
V.5 . Etude des propriétés électriques 159
V.5.1 . Variation de Z'' en fonction de Z' des céramiques PCxZT 159
V.5.2 . Energie d'activation des céramiques PCxZT 161
VI . Caractérisation des poudres PZTCx par diffraction des rayons X 164
VI.1 . Conclusion du chapitre 165
Chapitre III. Elaboration et caractérisation des matériaux (1-x)PZT -xCFO 168
I . Elaboration et caractérisation des composites (1-x)PZT-xCFO (Mélange après calcination) .. 169
I.1 . Synthèse de la solution solide (1-x) PZT- xCFO 169
I.1.1 Préparation du matériau PZT 169
I.1.2 Synthèse du matériau CFO 169
I.1.3 . Synthèse des composites (1-x) PZT-x CFO 170
I.1.4 . Mise en forme et frittage des pastilles 171
I.2 . Caractérisations structurales 172
I.2.1 . Analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons (1-x) PZT-x CFO 172
I.2.2 . Etude de stabilité de la structure CFO 173
I.2.3 . Etude de stabilité de la structure du composite 0.8PZT-0.2CFO 174
I.2.4 . Caractérisation par Diffraction des Rayons X 175
I.2.5 . La caractérisation par MEB des céramiques (1-x) PZT-xCFO 179
I.3 . Propriétés diélectriques des céramiques (1-x) PZT-xCFO 182
I.3.1 . Effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques : 182
I.3.2 . Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température 183
I.3.3 . Évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence 186
I.3.4 . Etude des pertes diélectriques en fonction de la fréquence 188
I.4 . Etude des propriétés électriques 190
I.4.1 . Comportement des parties réelle et imaginaire de l'impédance électrique des composites (1-x) PZT-x CFO. 190
I.4.2 . Evolution de la partie réelle Z' en fonction de la fréquence 195

I.4.3 . Evolution de la partie imaginaire Z" en fonction de la fréquence 197
I.4.4 . Etude de la conductivité en fonction de la fréquence 199
I.4.5 . Etude de la conductivité en fonction de la température 202
I.4.6 . Variation du module complexe M" en fonction de la fréquence 204
I.5 . Propriétés magnétiques 206
II . Elaboration et caractérisation des composites (1-x)PZT-xCFO (Mélange avant calcination) 207
II.1 . Méthode de synthèse 207
II.2 . Caractérisation des composites (1-x) PZT-x CFO 209
II.2.1 . Les caractérisations par Diffraction des Rayons X 209
II.2.2 . Caractérisation par Spectroscopie Raman 212
II.2.3 . Caractérisation morphologique 213
II.3 . Etude des propriétés diélectriques 216
II.3.1 . Variation de la permittivité diélectrique ε_r en fonction de la température 216
II.3.2 . Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence 219
II.3.3 . Etude des pertes diélectriques en fonction de la fréquence 220
II.4 . Propriétés électriques des céramiques (1-x)PZT-xCFO 222
II.4.1 . Spectroscopie d'impédance complexe 222
II.4.2 . Variation de la partie réelle de Z' en fonction de la fréquence 225
II.4.3 . Variation de la partie imaginaire Z" avec la fréquence 227
II.4.4 . Etude de la conductivité électrique en fonction de la fréquence 229
II.4.5 . Energie d'activation des céramiques (1-x)PZT-xCFO 231
II.4.6 . Étude du module électrique en fonction de la fréquence 234
II.4.7 . Conclusion du chapitre 236
Chapitre IV. Préparation et caractérisation de céramiques (1-x) PZT-xBFO 238
I . Comparaison des poudres de BFO obtenues par les autoclaves manuel et automatique 239
I.1 . Préparation de BFO 239
I.2 . Caractérisation par diffraction des rayons X 240
II . Préparation des composites (1-x)PZT-x BFO 241
II.1 . Méthode de synthèse 241
III . Caractérisations structurelles 243
III.1 . Caractérisation par diffraction X 243
III.2 . Etude de la stabilité de la phase 246
III.3 . Analyse par Spectroscopie Raman 247
III.4 . Analyse microstructurale 248
IV . Études diélectriques 252
IV.1 . Etude en fonction la température de la permittivité relative des composites (1-x)PZT-xBFO. 252

IV.2 . Evolution des pertes diélectriques des céramiques (1-x)PZT-xBFO en fonction de la température. 254
IV.3 . Evolution de la permittivité relative du système PZT-BFO en fonction de la fréquence .. 256
V . Etude des propriétés électriques du composite (1-x)PZT-xBFO 258
V.1 .Evolution de la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance (digramme de Nyquist) 258
V.2 . Variation de Z' et Z" en fonction de la fréquence des échantillons (1-x)PZT-xBFO à différentes températures. 259
V.3 . Conclusion du chapitre 261
Références 265

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1:Représentation schématique de quatre types de polarisation 8
Figure I. 2 :Cycles d'hystérésis ferroélectrique..... 9
Figure I. 3 :Evolution de la permittivité et de la polarisation spontanée pour une transition du premier ordre (a) et du deuxième ordre (b)..... 10
Figure I. 4 :a) Schématisation de l'effet de la piézoélectricité. b) L'effet piézoélectrique direct d'un matériau piézoélectrique (Division of Chemical Education, Inc., American Chemical Society). 12
Figure I. 5 :Représentation schématique de l'apparition de la polarisation ;(a) Corps centrosymétrique (non Piézoélectrique) (b) Corps non centrosymétrique (Piézoélectrique) 13
Figure I. 6 :Classification cristalline des matériaux diélectriques..... 14
Figure I. 7 :Structure pérovskite de la maille du PZT 16
Figure I. 8 :Diagramme de phase des solutions solides de $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ 17
Figure I. 9 :a) Diagramme des interactions entre les propriétés ferroélectrique, ferroélastique et ferromagnétique, b) Diagramme de Wenn décrivant le recouvrement des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques 19
Figure I. 10 :Nombre d'articles publiés par année des matériaux multiferroïques d'après Scopus, b. Nombre cumulé d'articles publiés recherchés à l'aide du mot-clé "Multiferroïque" dans Google Scholar 20
Figure I. 11 :Représentations de la structure cristallographique de $BiFeO_3$ 21
Figure I. 12 :Structure cristalline de la ferrite CFO spinelle inverse. (a) Modèle boule et bâton représentant les Co cations sous forme de sphères bleues..... 23
Figure I. 13 :Distribution des moments magnétiques dans $CoFe_2O_4$ entre les sites A (tétraédriques) et sites B (octaédriques), dans le cas idéal du spinelle inverse..... 24
Figure I. 14 :Cycle d'hystérésis ferromagnétique..... 25
Figure I. 15 :Évolution du développement des matériaux ME et leurs principales applications, les avantages et/ou inconvénients 26
Figure I. 16 :Les NME comme sites de nano-électroporation contrôlés par le champ pour faire passer le médicament à travers les membranes des cellules cancéreuses. 28
Figure I. 17 :Représentation schématique d'un élément de mémoire MFRAM à 4 états basé sur des matériaux composites multiferroïques..... 29
Figure I. 18 :Représentation schématique du procédé sol-gel 32
Figure I. 19 :Procédure de la voie hydrothermale..... 34
Figure I. 20 :Autoclave automatique..... 35
Figure I. 21 :Illustration et image du moule et de la pastilleuse uniaxiale utilisée pour le compactage de la poudre..... 37
Figure I. 22 :Diffraction des rayons X : La loi de Bragg 38
Figure I. 23 :Technique de DRX symétrique ɵ - 2ɵ..... 39
Figure I. 24 :Processus de la diffusion Raman (stokes, anti-stokes et Rayleigh) 43
Figure I. 25 :Composantes de l'instrument Raman 44
Figure I. 26 :Spectromètre LabRAM Horiba Jobin Yvon..... 45
Figure I. 27 :Composant de base du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. 46

Figure I. 28 :Appareil d'IRTF au centre de curie Fès 47
Figure I. 29 :Les composants d'un dispositif MEB pour l'agrandissement de la surface des membranes. 48
Figure I. 30 :Image de la Microscopie électronique à balayage 49
Figure I. 31 :Schéma général d'un spectrophotomètre à double faisceaux 50
Figure I. 32 :Schéma de la loi de Lambert-Beer 51
Figure I. 33 :Spectromètre JASCO V-570 (Laboratoire LASMAR, Faculté des Sciences Meknès (F.S.M)) 52
Figure I. 34 :Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique(LSSC) 54
Figure I. 35 :Présentation du modèle de Maxwell-Wagner 55
Figure I. 36 :Présentation du modèle de Maxwell-Wagner d'un point de vu électrique 56
Figure I. 37 :Grandeur de l'impédance en fonction de la fréquence pour une résistance (R), un condensateur (C) et une inductance (L). 57
Figure I. 38 :Représentation schématique du déphasage φ entre le signal de tension d'entrée sinusoïdal dépendant du temps et la réponse du courant dépendant du temps 57
Figure I. 39 :Spectre d'impédance d'un seul élément RC avec Z′ comme partie réelle et -Z″ comme partie imaginaire dans la représentation de Nyquist. 58
Figure I. 40 :Comportement magnétique sous l'influence d'un champ appliqué. L'axe X est le champ appliqué (Oe), et l'axe Y est la magnétisation de l'échantillon en fonction de l'exposition au champ (emu/g) 60
Figure I. 41 :Approche expérimentale pour l'estimation de la température de blocage des nanoparticules magnétiques 61

Chapitre II

Figure II. 1 :Etapes de la synthèse des céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT, PZTFx par voie sol-gel. 65
Figure II. 2 :Cycle de calcination des poudres PCxZT, PZTCx,PFxZT, PZTFx 67
Figure II. 3 :Cycle de frittage des céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT, PZTFx 68
Figure II. 4 :Diffractogramme des rayons X de la poudre de PZT calcinée à 700°C/4h. 69
Figure II. 5 :Cartes cristallographiques pour la poudre de PZT 70
Figure II. 6 :Affinement Rietveld de la céramique du PZT. 71
Figure II. 7.a. Diffractogrammes des rayons X des poudres PFxZT calcinées à 700°C pendant 4h, b. le zoom de pic (110) dans l'intervalle 29°< 2θ <33° 72
Figure II. 8 :Affinement Rietveld des poudres PFxZT calcinés à 700°C/4h. 74
Figure II. 9 :Evolution du volume en fonction de la teneur en fer 76
Figure II. 10 :Evolution du volume moyen en fonction de taux de fer 76
Figure II. 11 :Variation de la taille des grains de PFxZT calcinées à 700 °C (4h) 77
Figure II. 12 :Spectroscopie Raman des poudres PFxZT calcinées à 700°C/4h 79
Figure II. 13 :Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel ″Peakfit″ pour les poudres PFxZT 82
Figure II. 14 :Variation des fréquences (a, c, e) et des largeurs à mi-hauteur (b, d, f) des modes A1(1TO) et E(4TO) et A1(3LO) en fonction du taux de fer. 83
Figure II. 15 :Micrographies MEB des céramiques PFxZT pour 0≤x≤20% frittées à 1100°C pendant 4h. 85
Figure II. 16 :Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C (4h) des céramiques PFxZT 85

Figure II. 17 :Variation en température de la partie réelle de la permittivité ε des matériaux PFxZT pour des fréquences f <1 MHz 87
Figure II. 18 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à hautes fréquences pour les échantillons PFxZT 89
Figure II. 19 :Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les céramiques PFxZT 91
Figure II. 20 :Variation en fréquence de la permittivité diélectrique des céramiques PFxZT . 93
Figure II. 21 :Variation de la partie réelle et imaginaire de l'impédance avec la température des matériaux PFxZT 96
Figure II. 22 :Diagramme Cole Cole et circuit équivalent des céramiques PFxZT à T=380°C. 97
Figure II. 23 :Evolution de σAC en fonction de la fréquence dans les matériaux diélectriques [119]. 98
Figure II. 24 :Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour les échantillons PFxZT 100
Figure II. 25 : Variation de la conductivité alternative en fonction de la température à différentes fréquences des céramiques PFxZT (x = 0.00, 0.10 et 0.20). 103
Figure II. 26 : Énergie d'activation (Ea) des céramiques PFxZT obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius. 105
Figure II. 27: Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques PFxZT 106
Figure II. 28 :a. Diagrammes XRD et b. Zoom du pic (110) dans la gamme 2θ de 29-34°des échantillons PZTFx calcinés à 700 °C pendant 4h 107
Figure II. 29 :Raffinement de Rietveld du diagramme XRD pour les échantillons de PZTFx calcinés à 700°C/4h. 109
Figure II. 30 :Evolution de volume des mailles (rhom+tetr) des matériaux PZTFx 111
Figure II. 31 :Variation de la taille des grains de PZTFx, calcinées à 700 °C (4h) 112
Figure II. 32 :Spectres Raman des céramiques de PZTFx avec différentes compositions. ... 113
Figure II. 33 :Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel Peakfit pour les céramiques PZTFx 115
Figure II. 34 :Variation des fréquences et des largeurs à mi-hauteur des modes E(T3O) E(T2O) et A1(L3O) pour les poudres PZTFx 116
Figure II. 35 :Images MEB des pastilles PZTFx frittées à 1100 °C 4h 118
Figure II. 36 :Variation de la taille des grains des pastilles de PZTFx frittées à 1100°C (4h). 119
Figure II. 37 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PZTFx à différentes fréquences. 121
Figure II. 38 :Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PZTFx à différentes fréquences. 123
Figure II. 39 :Evolution de $\varepsilon_{r\,max}$, à Tm pour les céramiques PZTFx frittées à 1100 °C durant 4h 124
Figure II. 40 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de la céramique PZTFx à différentes températures de mesure. 126
Figure II. 41 :Courbes de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures pour les échantillons PZTFx 128
Figure II. 42 :Diagramme Cole Cole des céramiques PZTFx à T=380°C 129
Figure II. 43 :Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques PZTFx 131

Figure II. 44 :Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température pour les céramiques PZTFx (x = 0.00, 0.10 et 0.20). 133
Figure II. 45 : Énergie d'activation (Ea) des céramiques PZTFx obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius 135
Figure II. 46 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques PZTFx 136
Figure II. 47 :Spectres de la réflectance des composés PZTFx : (x=0, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1). 137
Figure II. 48 :Spectres d'absorption des composés : (0.00, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.10) 138
Figure II. 49 :Détermination du gap optique, méthode du Kubelka-Munk..... 140
Figure II. 50 : (a) Diagrammes DRX et (b) Zoom du pic (110) dans la gamme 2 θ de 29-33° des échantillons PCxZT calcinés à 700 °C pendant 4 h..... 142
Figure II. 51 :Schéma XRD affiné par Rietveld des échantillons de PCxZT calcinés à 700 °C pendant 4 h 144
Figure II. 52 :Variation de volumes de mailles (rhom+tetr)) des céramiques PCxZT..... 145
Figure II. 53 :Variation de la taille moyenne des grains de PCxZT..... 146
Figure II. 54 :Spectres Raman des échantillons de PCxZT calcinés à 700 °C (4 h). 147
Figure II. 55 :Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel Peakfit pour les céramiques PCxZT..... 149
Figure II. 56 :Micrographies MEB pour PCxZT pour x = 0.00, 0.025, 0.5, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20..... 152
Figure II. 57 :Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C /4h de PCxZT 152
Figure II. 58 :Constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PCxZT à différentes fréquences (f) < 1 MHz..... 154
Figure II. 59 :Constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PCxZT à différentes fréquences f > 1 MHz 156
Figure II. 60 :Evolution de la permittivité diélectrique maximale en fonction de taux de Cu pour les céramiques PCxZT à différentes fréquences..... 157
Figure II. 61 :Constante diélectrique en fonction de la fréquence des céramiques PCxZT à différentes températures..... 159
Figure II. 62 :Diagramme de Cole-Cole Z″(Z′) des céramiques PCxZT 161
Figure II. 63 : Énergie d'activation (Ea) des céramiques PCxZT obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius 163
Figure II. 64: Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques PCxZT..... 164
Figure II. 65 :Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres PZTCx calcinées à 700 °C/4h 165

Chapitre III

Figure III. 1 :Cycle thermique utilisé dans la calcination du matériau CFO 170
Figure III. 2 :Cycle de frittage des poudres (1-x) PZT-x CFO 171
Figure III. 3 :Organigramme de la synthèse des poudres (1-x) PZT-x CFO..... 172
Figure III. 4 :Spectres IRTF des échantillons de (1-x)PZT-xCFO 173
Figure III. 5 :DRX du CFO calciné à 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 4h..... 174

Figure III. 6 :Diffraction des rayons X du composite 0.8PZT-0.2CFO fritté à 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 4h. 175
Figure III. 7 :Diagrammes DRX des échantillons (1-x) PZT-xCFO pour x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00 176
Figure III. 8 :Raffinement Rietveld pour les échantillons (1-x) PZT-(x)CFO pour x=0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.0. 178
Figure III. 9 :Evolution de pourcentages des phases de PZT (tetr+Rhom) en fonction du taux de CFO 179
Figure III. 10 :Micrographies MEB des céramiques (1-x) PZT-xCFO pour x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00. 181
Figure III. 11 :Evolution de la taille des grains des céramiques (1-x) PZT-xCFO 181
Figure III. 12 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour la céramique 0.8PZT-0.2CFO frittée à 900°C (a) 1000°C (b) et 1100°C (c) pendant 4h. 183
Figure III. 13 :Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques (1-x) PZT-x CFO (0≤x≤1) pour différentes fréquences de mesure. 185
Figure III. 14 :La constante diélectrique en fonction de la fréquence des céramiques (1-x) PZT-x CFO pour différentes températures 188
Figure III. 15 :Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO (0≤x≤1) pour différentes températures. 190
Figure III. 16 :Courbes Cole Cole des échantillons (1-x) PZT-x CFO pour différentes températures 192
Figure III. 17 :Les circuits équivalents connectés en série R|C-R|CPE pour PZT(380°C), CFO(200°C) et 0.5PZT-0.5CFO(300°C) 193
Figure III. 18 :Spectre d'impédance du composite 0.5PZT-0.5CFO à différentes températures 194
Figure III. 19 :Diagramme Cole Cole de la céramique 05PZT-0.5CFO pour différentes températures 195
Figure III. 20 :Variation de la partie réelle Z′ de l'impédance en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO 197
Figure III. 21 :Variation de la partie imaginaire Z″ de l'impédance en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO 199
Figure III. 22 :Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO 201
Figure III. 23 :Énergie d'activation (Ea) des céramiques (1-x)PZT-xCFO obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius. 203
Figure III. 24 :Evolution de l’énergie d’activation en fonction du taux de fer pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO 204
Figure III. 25 :Variation de la partie imaginaire (M") du module complexe en fonction de la fréquence à différentes températures des composites (1-x) PZT-x CFO 206
Figure III. 26 :Courbe de magnétisation M(T) en fonction de la température de (1-x) PZT-xCFO pour x=0.10,0.20,0.40 et 1.00 207
Figure III. 27 :Etapes de la synthèse des céramiques (1 - x)PZT-xCFO 208
Figure III. 28 :Diffractogrammes DRX des composites (1-x) PZT (x) CFO 209
Figure III. 29 :Affinement Rietveld des spectres RX des céramiques (1-x) PZT-x CFO (x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00) 211
Figure III. 30 :L’évolution du pourcentage des phases caractéristiques de PZT en fonction du taux de CFO 212

Figure III. 31 :Spectres Raman des poudres (1-x)PZT-xCFO 213
Figure III. 32 :Micrographies électroniques à balayage (MEB) des surfaces fracturées de (1-x)PZT-xCFO 215
Figure III. 33 :Evolution de la taille moyenne des grains des matériaux (1-x)PZT-xCFO en fonction de la teneur en CFO 216
Figure III. 34 :Variation de ε_r avec la fréquence de (1-x)PZT-xCFO frittés à 900°C pendant 4h..... 218
Figure III. 35 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence dans la gamme de température 120 à 500°C. 220
Figure III. 36 :Dépendance en fréquence des pertes diélectriques de (1-x)PZT-xCFO à différentes températures 222
Figure III. 37 :Tracé des spectres d'impédance complexe Z' en fonction de Z" à différentes températures des échantillons de (1-x)PZT-xCFO frittés à 900°C/4h 224
Figure III. 38 :Diagramme Niquist pour le composite 0.5PZT-0.5CFO pour différentes températures 225
Figure III. 39 :Variation de la partie réelle Z′ des céramiques (1-x)PZT-xCFO en fonction de la fréquence à différentes températures 227
Figure III. 40 :Dépendance de la partie imaginaire Z″ de l'impédance en fréquence de (1-x)PZT-xCFO 229
Figure III. 41 :Evolution de σ en fonction de la fréquence pour les composites (1-x)PZT-xCFO. 231
Figure III. 42 :Énergie d'activation (Ea) des céramiques (1-x)PZT-xCFO obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius. 233
Figure III. 43 :Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de CFO pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO 234
Figure III. 44 :Les courbes de la partie imaginaire M″ du module complexe en fonction de la fréquence à différentes températures des composites (1-x) PZT-x CFO 236

Chapitre IV

Figure IV. 1 :Procédé de synthèse par voie hydrothermale des poudres BFO 240
Figure IV. 2 :Spectres DRX des poudres BFO synthétisées à 200 °C pendant 24h 241
Figure IV. 3 :Organigramme de la synthèse du composite (1-x)PZT-xBFO 242
Figure IV. 4 :Spectres de diffraction des rayons X des poudres de (1-x)PZT-x BFO 243
Figure IV. 5 :Affinement de Rietveld des composites (1-x)PZT-x BFO 245
Figure IV. 6 :Evolution du paramètre de maille a de la structure rhomboédrique de BFO ... 246
Figure IV. 7 :Diffractogramme des rayons X de la poudre 0.4PZT-0.6BFO frittée à différentes températures (900°C, 950°C et 1000°C/2h) 247
Figure IV. 8 :Spectres Raman des poudres (1-x)PZT-x BFO 248
Figure IV. 9 :Micrographies MEB des échantillons PZT-BFO frittés à 950 °C /2 h..... 250
Figure IV. 10 :Evolution de la taille des grains des céramiques (1-x)PZT-xBFO ($0 \leq x \leq 1$)... 250
Figure IV. 11 :Analyse EDS des céramiques (1-x)PZT-xBFO frittés à 950 °C (2h)..... 252
Figure IV. 12 :Evolution de la permittivité diélectrique des composites PZT-BFO frittés à 950°C en fonction de la température pour différentes fréquences 254
Figure IV. 13 :Dépendance en température des pertes diélectriques des céramiques (1-x)PZT-xBFO pour $0 \leq x \leq 1$ 256

Figure IV. 14 :Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence pour les échantillons (1-x)PZT-xBFO frittées à 950 °C/2h..... 257
Figure IV. 15 :Diagramme de Nyquist à différentes températures des échantillons PZT-BFO 259
Figure IV. 16 :Variation de Z′ et Z″ en fonction de la fréquence des échantillons (1-x)PZT-xBFO à différente températures. 260

Liste des tableaux

Tableau 1.Paramètres de qualité d'ajustement pour les raffinements de Rietveld 41
Tableau 2 :Précurseurs utilisés pour l'élaboration des poudres PCxZT, PZTCx,PFxZT, PZTFx 65
Tableau 3 :Paramètres de maille, Volume et Facteurs de fiabilité, pour l'échantillon PZT..... 71
Tableau 4 :Les paramètres de maille (a, b, c), volumes, les valeurs de Rp, R_{WP}, et $\chi 2$, pour les phases des poudres PFxZT pour $0 \leq x \leq 0.2$. 74
Tableau 5.Taille des grains des poudres PFxZT 77
Tableau 6.Positions et largeur à mi-hauteur FWHM (F) des bandes actives en Raman pour les poudres PFxZT..... 82
Tableau 7.Taille moyenne des grains de diffèrent composition de PFxZT fritté à 1100°C..... 85
Tableau 8.Constante diélectrique maximale, Tc et Tm à différentes fréquences d'échantillons de PFxZT 89
Tableau 9.Valeurs de la résistance du grain (Rg), la résistance du joint grain (Rgb) 97
Tableau 10.Les valeurs des paramètres d'ajustement n1, n2, A1, A2 et σ_{DC} à différentes températures pour les céramiques PFxZT à différentes valeurs de x 101
Tableau 11 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PFxZT à 100 kHz 105
Tableau 12.Les paramètres de mailles (a,c) et les valeurs Rp, R_{WP}, $\chi 2$ pour les structures des céramiques PZTFx ($0 \leq x \leq 0.20$). 109
Tableau 13.Taille des grains des poudres PZTFx 111
Tableau 14.Positions et largeur à mi-hauteur FWHM (F) des bandes actives en Raman Pour les céramiques PZTFx..... 115
Tableau 15.Taille des grains des pastilles des céramiques PZTFx frittées à 1100°C /4h 119
Tableau 16.Constante diélectrique maximale et Tm à différentes fréquences des céramiques de PZTFx 124
Tableau 17.Les valeurs de résistance des grains et des joints des grains..... 129
Tableau 18.Les valeurs des paramètres d'ajustement n1, n2, A1, A2 et σ_{DC} pour différentes températures des céramiques PZTFx 131
Tableau 19 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PZTFx à 100 kHz 136
Tableau 20.Valeurs des énergies du gap par la méthode du Kubelka-Munk..... 139
Tableau 21.Paramètres de maille (a, b), Volume, et les facteurs Rp, RWP ,$\chi 2$, pour les structures des céramiques PCxZT pour $0 \leq x \leq 0,2$. 144
Tableau 22.Taille des grains des céramiques PCxZT 146
Tableau 23.Positions et largeur à mi-hauteur des bandes actives en Raman Pour les poudres PCxZT..... 149
Tableau 24.Taille des grains des céramiques PCxZT des pastilles frittées à 1100°C (4h) 152
Tableau 25.Valeur maximale de la constante diélectrique εr et de la température de transition (Tm) des céramiques PCxZT 156
Tableau 26 : Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PCxZT à 100 kHz 164
Tableau 27.Facteurs $\chi 2$, R, paramètres de maille et les tailles des grains pour les composites (1-x) PZT-(x)CFO ($0 \leq x \leq 1$) obtenus par l'affinement Reitveld..... 178
Tableau 28.Tailles moyennes des grains des différentes compositions de (1-x) PZT-xCFO à x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00. 181
Tableau 29.Valeurs de T_m et ε_{rmax} à différentes fréquences des composites (1-x)PZT-x CFO 186

Tableau 30.Valeurs estimées des paramètres du circuit équivalent pour la céramique 0.5PZT-0.5CFO. 194
Tableau 31.Valeur de l'exposant n de la loi de puissance à différentes températures des céramiques (1-x) PZT-x CFO 201
Tableau 32 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO à 1 MHz 204
Tableau 33.Facteurs χ^2, R, et paramètres de maille pour le système (1-x) PZT-(x)CFO pour $0 \leq x \leq 1$. 211
Tableau 34.Taille moyenne des grains de diffèrent composition de (1-x)PZT-xCFO fritté à 900°C/4h 215
Tableau 35.Valeurs de Tm et εrmax des composites (1-x) PZT-x CFO (mélange avant calcination) à différentes fréquences 218
Tableau 36.valeurs estimées des paramètres du circuit équivalent pour la céramique 0.5PZT-0.5CFO (avant calcination) 225
Tableau 37.Les valeurs de l'exposant n pour différentes températures des composites (1-x)PZT-xCFO 231
Tableau 38 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO à 1MHz 233
Tableau 39.Paramètres de maille et facteurs de fiabilité (Rwp, Rp et χ^2), pour le système (1-x)PZT-x BFO 245
Tableau 40.Tailles moyennes des grains des céramiques PZT-BFO 250
Tableau 41.Comparaison des pourcentages massiques des éléments Pb, Zr, Ti, Bi, Fe et O obtenus par l'analyse EDS 252
Tableau 42.Valeurs de Tm et ε_{rmax} à différentes fréquences des composites (1 -x) PZT-xBFO 254

Introduction générale

Les matériaux multiferroïques sont une classe de matériaux qui présentent au moins deux états d'ordre ferroïque, tels que les états magnétiques, électriques ou pièzo-élastiques. La coexistence de ces états constitue un phénomène très intéressant qui conduit à de nombreuses applications, mais le couplage entre les différents paramètres d'ordre ferroïque est encore plus intéressant. En particulier, l'effet magnétoélectrique (ME) est devenu un sujet important ces dernières années en raison de ses propriétés physiques fascinantes et de ses applications pratiques dans divers dispositifs tels que les super condensateurs, les dispositifs spintroniques, le stockage d'informations, les capteurs, les transistors, les mémoires, etc.

Les multiferroïques peuvent être classés en deux catégories ; monophasés et composites. Les multiferroïques monophasé sont peu nombreux en raison de l'incompatibilité naturelle des ordres ferroïques et parmi eux on trouve la ferrite de bismuth $BiFeO_3$ (BFO), qui a fait l'objet d'une grande attention au cours des dernières décennies. Le BFO est le seul matériau monophasé qui se caractérise par un comportement multiferroïque à température ambiante. D'autre part, les matériaux multiferroïques composites ont été développés en couplant un matériau piézoélectrique avec un matériau magnétostrictif. La ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ (CFO) est un matériau magnétostrictif couramment utilisé, il est bien connu pour sa grande stabilité magnétique et thermique, son aimantation à saturation modérée, sa bonne stabilité chimique et sa grande dureté mécanique.

Le matériau piézoélectrique le plus étudié et utilisé est le titano de zirconates de plomb $PbZr_xTi_{1-x}O_3$, il possède une structure cristalline de type pérovskite qui résulte d'une solution solide entre le titanate de plomb $PbTiO_3$ (PT) de structure tétragonale et le zirconate de plomb $PbZrO_3$ (PZ) de structure rhomboédrique. La frontière séparant les zones de phase tétragonale et rhomboédrique est appelée phase morphotropique (PM), il se trouve au voisinage de x=0.52. En outre, la frontière (PM) est un paramètre important à prendre en compte dans la mesure, où elle suscite un intérêt particulier du fait que les propriétés piézoélectriques et diélectriques sont excellentes. Dans le monde industriel et en fonction des exigences des applications, les céramiques $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ sont toujours modifiées avec des dopants et elles sont divisées en deux groupes ; Des dopants donneurs et des dopants accepteurs, qui sont normalement préparés en remplaçant les ions du site Pb ou du site Zr/Ti de la structure $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ par des dopants donneurs et accepteurs, respectivement. Par rapport au matériau PZT non dopé, les dopants

accepteurs présentent une permittivité diélectrique, des coefficients piézoélectriques inférieurs, de faibles pertes diélectriques ainsi qu'une résistivité réduite. En revanche, Les dopants donneurs présentent des propriétés supérieures, des pertes plus importantes et une meilleure résistivité.

Dans cette thèse, la sélection du composite multiferroïque est basée sur le choix du CFO et du BFO comme composants magnétiques, ainsi qu'une région de la frontière de la phase morphotropique $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ (PZT), comme composant ferroélectrique. Les deux matériaux multiferroïques composites (1-x)PZT-xCFO et (1-x)PZT-xBFO connaissent un intérêt grandissant en raison de leur effet ME intéressant et de leurs applications potentielles dans des dispositifs multifonctionnels.

Ce rapport de thèse est structuré en quatre chapitres traitants l'élaboration et la caractérisation des céramiques PZT dopés et des composés multiferroiques à base de PZT.

Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les matériaux ferroélectriques, multiferroiques, leurs applications industrielles, ainsi qu'une description des méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse des matériaux céramiques et les différentes techniques de caractérisation physicochimiques et diélectriques des échantillons synthétisés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration par voie sol-gel et à la caractérisation des céramiques PZT purs et dopé au cuivre et au fer dans le site Pb et dans le site Zr/Ti selon les formules suivantes $Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ (PCxZT), $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$ (PZTCx), $Pb_{1-x}Fe_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ (PFxZT), et $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_xO_{3-x}$ (PZTFx) avec différents pourcentages de dopants ($0 \leq x \leq 0.20$). Nous présentons par la suite les résultats des caractérisations de PZT en fonction de la concentration des dopants à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX, spectroscopie Raman, MEB, les mesures diélectriques, et les propriétés électriques et optiques).

Le troisième chapitre décrit la synthèse par deux méthodes différentes (mélange après et avant la calcination) du composé de formule générale $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3 - xCoFe_2O_4$ et leur caractérisation structurale par DRX, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier et la microscopie électronique à balayage. Des mesures diélectriques, électrique et magnétique ont été étudiés.

Le quatrième chapitre est consacré à la préparation du composé multiferroïque $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3 - xBiFeO_3$, nous intéresserons aux résultats des caractérisations telles que les propriétés structurelles, électriques et diélectriques.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et nous présenterons les perspectives de recherche retenues suite à notre étude.

Chapitre I. Les matériaux multiferroïques ; Applications et techniques de caractérisation

Partie A : Généralités sur les matériaux multiferroïques

Le terme multiferroïque a été utilisé pour la première fois par H. Schmid en 1994. Sa définition se référait aux matériaux multiferroïques comme des matériaux monophasés qui possèdent simultanément deux ou plusieurs propriétés ferroïques primaires. Les ordres ferroïques principaux sont la ferroélasticité (hystérèse de la déformation mécanique sous une contrainte mécanique), le ferromagnétisme (hystérèse de l'aimantation sous un champ magnétique cyclique), et la ferroélectricité (hystérèse de la polarisation électrique sous un champ électrique). Dans cette partie, nous présenterons une étude bibliographique sur les matériaux ferroéléctriques, et nous détaillons plus particulièrement les solutions solides de titano zirconates de plomb (PZT). Par la suite, nous citons les différents types des multiferroïques et leurs applications dans divers domaines.

I. Les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectriques

I.1. Les matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques sont essentiellement des isolants, et par conséquent, aucun courant ne circule dans le matériau lorsqu'une tension est appliquée. Cependant, certains changements se produisent à un niveau atomique. Lorsqu'une tension est appliquée à un diélectrique, celui-ci se polarise. Les atomes étant constitués d'un noyau chargé positivement et d'électrons chargés négativement, la polarisation est un effet qui déplace faiblement les électrons vers la tension positive. Ces électrons ne se déplacent pas dans une distance suffisante pour créer un flux de courant à travers le matériau, le déplacement est microscopique, mais il a un effet très important, notamment en ce qui concerne les condensateurs. Une fois que la source de tension est retirée du matériau, celui-ci revient à son état initial non polarisé ou reste polarisé si les liaisons moléculaires du matériau sont faibles. La différence entre les termes diélectrique et isolant n'est pas bien définie. Tous les matériaux diélectriques sont des isolants, mais un bon diélectrique est un matériau qui se polarise facilement.

Le degré de polarisation qui se produit lorsqu'une certaine tension est appliquée à un objet influence la quantité d'énergie électrique qui est stockée dans le champ électrique. Ce phénomène est décrit par la constante diélectrique du matériau. La constante diélectrique n'est pas la seule propriété des matériaux diélectriques. D'autres propriétés telles que la rigidité

diélectrique et la perte diélectrique sont aussi importantes dans le choix des matériaux pour un condensateur dans une application particulière.

I.2. Propriétés diélectriques

I.2.1 . La constante diélectrique

La constante diélectrique d'un matériau, également appelée permittivité d'un matériau, représente la capacité d'un matériau à rassembler les lignes de flux électrostatiques. Plus concrètement, elle représente la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie électrique en présence d'un champ électrique. Tous les matériaux stockent de l'énergie lorsqu'ils sont placés dans un champ électrique.

La constante diélectrique relative d'un matériau est définie par le rapport entre la constante diélectrique ε du matériau et celle du vide prise comme référence ε_0 ($8{,}8534.10^{-12}$ F/m).

$$\varepsilon_r = {\varepsilon}/{\varepsilon_0} \qquad \text{(I.1)}$$

La capacité (C) d'un condensateur est donnée par la relation :

$$C = \varepsilon S/d \qquad \text{(I.2)}$$

ε : la constante diélectrique du matériau

S : représente la surface des armatures.

d : l'épaisseur séparant les armatures.

Cette propriété est très utile dans les applications de condensateurs. Il faut noter que la permittivité relative dépend de nombreux facteurs, tels que la température, la pression et la fréquence. C'est pourquoi les matériaux présentant une constante diélectrique plus stable sont préférables dans certaines applications.

I.2.2 . Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un matériau est une mesure de la résistance électrique d'un isolant. Elle est définie comme la tension maximale requise pour produire une rupture diélectrique à travers le matériau et elle est exprimée en terme de volts par unité d'épaisseur. Plus la rigidité diélectrique d'un matériau est élevée, plus il constitue un bon isolant électrique, et donc la

capacité du revêtement à supporter ou à résister au passage d'un courant électrique. Le choix du matériau diélectrique est très important dans certaines applications où des tensions élevées sont attendues, ou lorsque l'épaisseur du diélectrique est très faible.

I.2.3 . Perte diélectrique

Le terme perte diélectrique désigne l'énergie perdue par chauffage d'un élément constitué d'un matériau diélectrique lorsqu'une tension variable lui est appliquée. La tangente de l'angle des pertes δ (tan δ) est souvent utilisée pour exprimer les pertes. Elle représente le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle.

$$tan\delta = \varepsilon_r^{''}/\varepsilon_r^{'} \qquad \text{(I.3)}$$

Ou $\varepsilon_r^{''}$ et $\varepsilon_r^{'}$ sont les parties imaginaire et réelle respectivement de la permittivité diélectrique.

I.3. Polarisation

Les propriétés d'un matériau diélectrique sont reliées à la réponse de ce matériau à différents niveaux, électronique, atomique, moléculaire et macroscopique, lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ électrique.

Trois grandeurs vectorielles servent souvent à la description des propriétés diélectriques :

- Le déplacement diélectrique D
- Le champ électrique E
- La polarisation P

- Pour un diélectrique, ces trois grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$\vec{P} = \varepsilon_0\, \tilde{\chi}\vec{E} \qquad \text{(I.4)}$$

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0(1+\chi)E = \varepsilon_0\varepsilon_r E = \varepsilon E \qquad \text{(I.5)}$$

χ : susceptibilité diélectrique.

ε : permittivité diélectrique du matériau.

ε_0 : permittivité diélectrique du vide.

ε_r : permittivité diélectrique relative.

La polarisation totale d'un matériau dépend de la fréquence du champ électrique appliqué. Elle est la somme des contributions électroniques Pe, ioniques Pi, d'orientation Po et de la charge d'espace Pc, ce qui est illustré schématiquement dans la figure I.1.

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \qquad \text{(I.6)}$$

- Polarisation électronique : est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ E.
- Polarisation ionique : est due au déplacement mutuel des ions formant ainsi une molécule asymétrique.
- Polarisation d'orientation existe lorsque des dipôles sont tous alignés entre eux.
- Polarisation atomique est due aux déplacements des atomes.

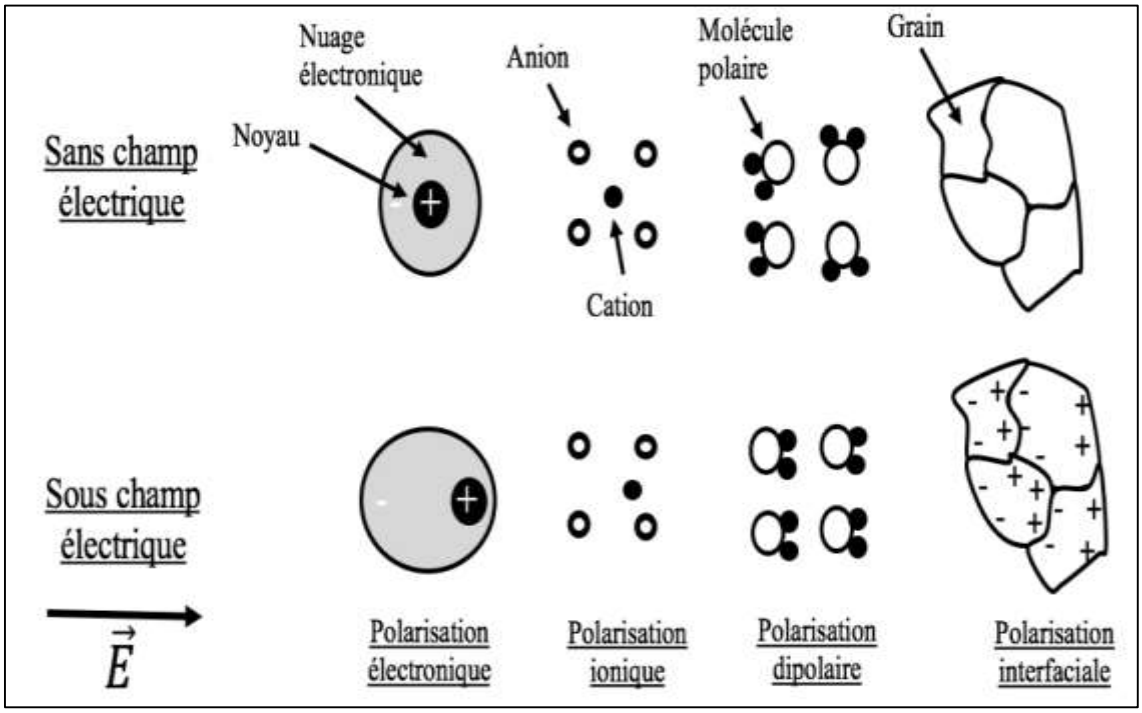


Figure I. 1:Représentation schématique de quatre types de polarisation [1]

I.4. Cycle d'hystérésis

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis. Ce cycle représente la variation de la polarisation **P** en fonction du champ **E**. La polarisation à saturation, $\mathbf{P_{Sat}}$, est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ. Lorsque le champ est annulé, il subsiste une polarisation, $\mathbf{P_r}$, dite rémanente. La polarisation ne peut s'annuler

qu'après l'application d'un champ **Ec**, dit coercitif (figure I.2). Lorsque le matériau est dans l'état paraélectrique, le cycle d'hystérésis disparaît (figure I.2)[2].

Ce comportement d'hystérèse est semblable à celui des matériaux ferromagnétiques d'où, et par analogie le choix du terme ferroélectrique par *MULLEUR* en 1935, avait pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique avec l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétique [3].

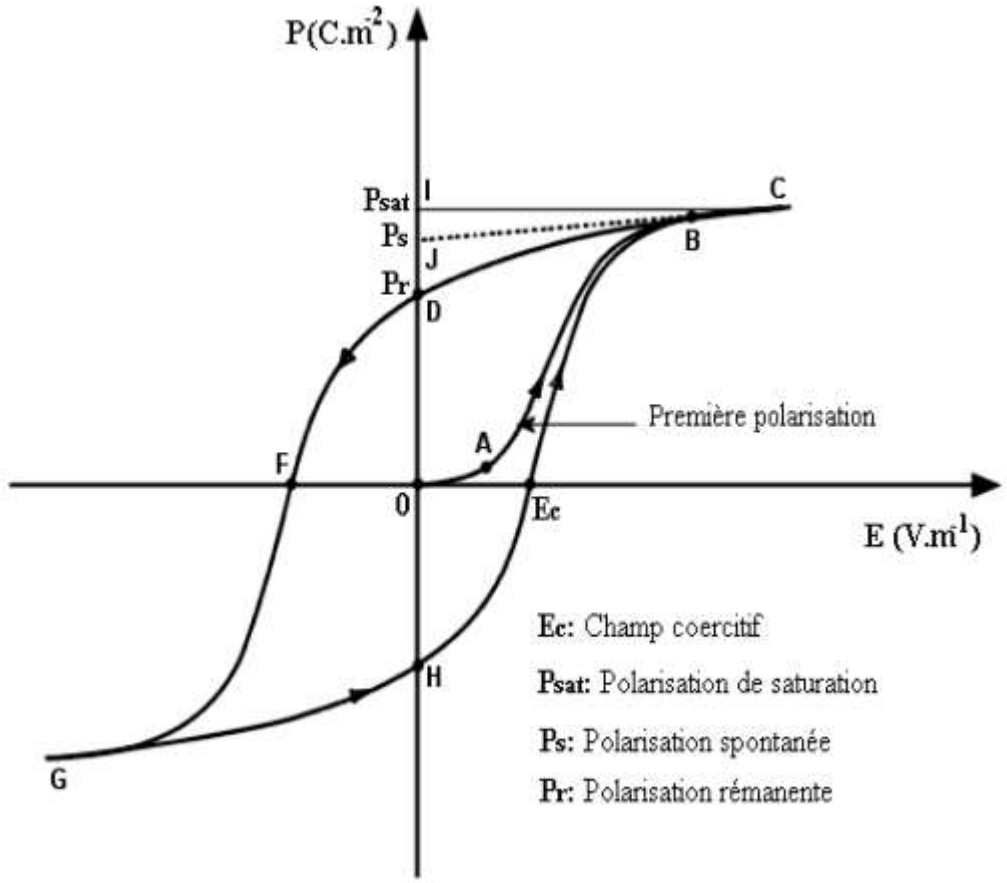


Figure I. 2 :Cycles d'hystérésis ferroélectrique [4]

I.5. Température de Curie et transition de phase :

La polarisation spontanée décroît avec la température et s'annule au-delà du point de Curie T_C (figure I.3). A $T = T_C$, la permittivité diélectrique relative atteint sa valeur maximale et le matériau passe alors d'un état polaire (ferroélectrique) vers un état non polaire (paraélectrique). Le passage polaire- non polaire correspondant à une transition de phase (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille). La

symétrie cristalline de la phase non polaire ou para-électrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Au-dessus de la température de Curie, ε_r décroît et suit la loi de Curie Weiss :

$$\varepsilon_r = C/(T - T_c) \qquad \text{(I.7)}$$

C : Constante de Curie

T : température (K)

T_C : température de Curie Weiss (K)

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- Transition de phase du premier ordre ou discontinue : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues (figure I. 3 a). La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C.

- Transition de phase du deuxième ordre ou continue : elle est caractérisée par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation (figure I.3 b). La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C.

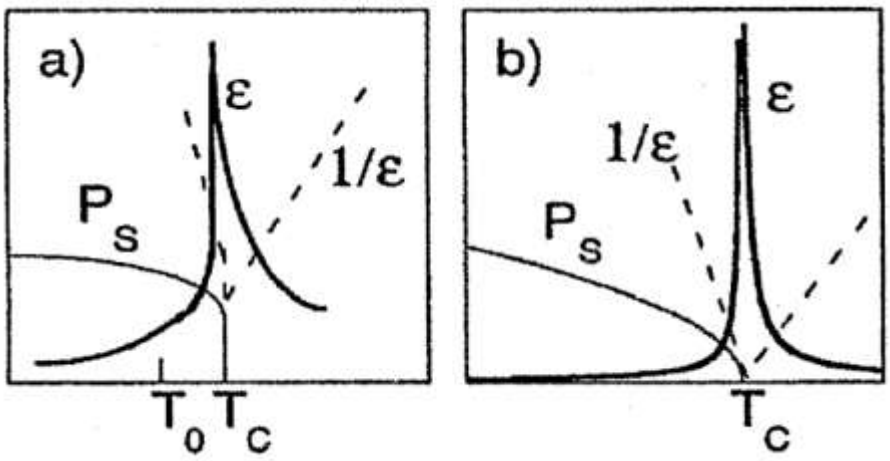


Figure I. 3 :Evolution de la permittivité et de la polarisation spontanée pour une transition du premier ordre (a) et du deuxième ordre (b) [4]

I.6. La Piézoélectricité

I.6.1 . Principe et historique

Le phénomène piézoélectrique a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie qui ont remarqué l'effet de la pression sur la charge électrique de la surface de cristaux asymétriques tels que le quartz, la tourmaline, et la topaze. En 1881, W.G. Hankel a nommé cet effet par effet piézoélectricité[5]. Bien que l'on attribue aux frères Curie la découverte de l'effet piézoélectrique direct, Lippmann qui a découvert l'effet inverse en se basant sur les théories mathématiques des principes thermodynamiques. Le transducteur ultrasonique est la première application piézoélectrique, il a été développé par Paul Langevin et ses collègues pendant la deuxième guerre mondiale [6]. Le succès de cette première application a ouvert des perspectives pour les matériaux piézoélectriques pendant et après la deuxième guerre mondiale. Des pays comme les États-Unis, le Japon et l'Union soviétique se sont intéressés à la recherche et au développement de matériaux piézoélectriques principalement le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et le $PbZr_xTi_{1-x}O_3$.

I.6.2 . Effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est un mécanisme réversible dans les matériaux présentant l'effet piézoélectrique direct (la génération interne d'une charge électrique résultant d'une force mécanique appliquée) et aussi présentant l'effet piézoélectrique inverse (la génération interne d'une force mécanique résultant d'un champ électrique appliqué) (figure I.4).

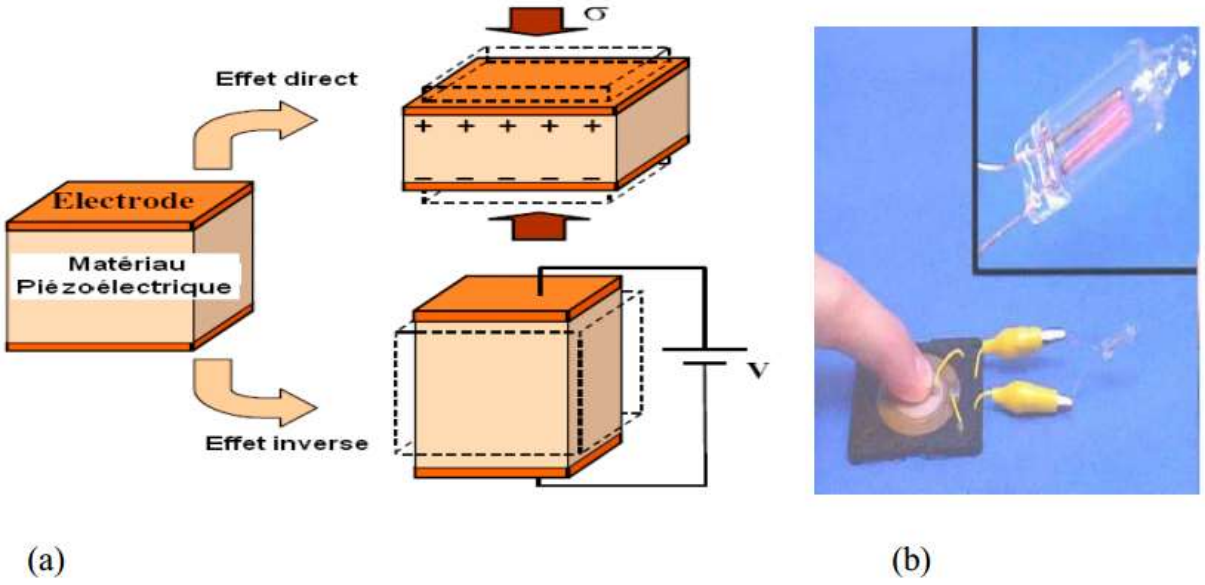


Figure I. 4 :a) Schématisation de l'effet de la piézoélectricité. b) L'effet piézoélectrique direct d'un matériau piézoélectrique (Division of Chemical Education, Inc., American Chemical Society).

A l'échelle de la maille cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille, résultante de la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives. L'origine de l'effet piézoélectrique est liée à la structure et la symétrie cristallines des matériaux. En effet, pour qu'un cristal soit piézoélectrique, il doit être non centrosymétrique c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas dans la maille (figure I.5) [7].

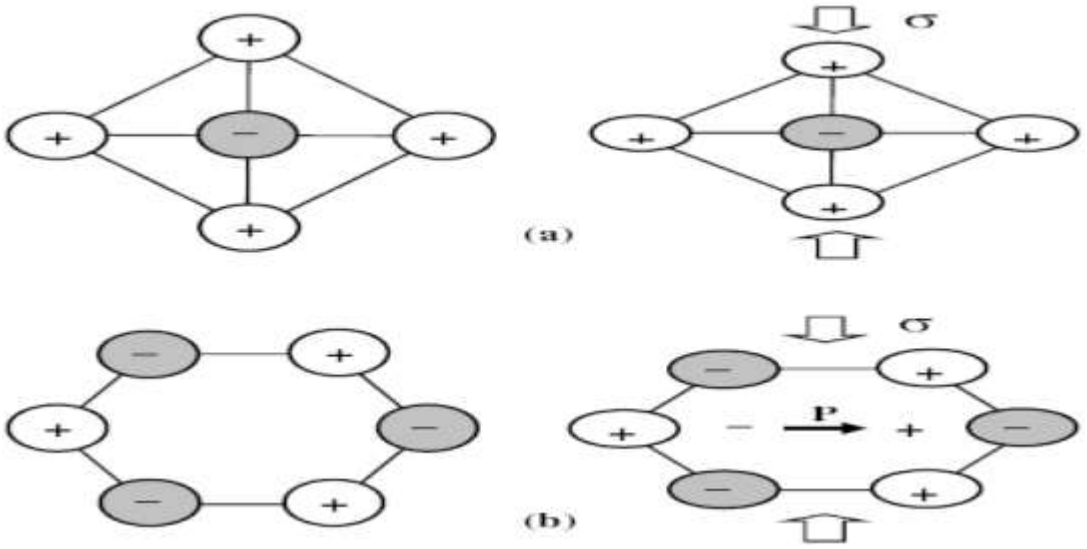


Figure I. 5 :Représentation schématique de l'apparition de la polarisation ;(a) Corps centrosymétrique (non Piézoélectrique) (b) Corps non centrosymétrique (Piézoélectrique)

Les applications des matériaux piézoélectriques peuvent être réparti en trois :

- L'effet direct : Microphones, capteurs piézoélectriques, accéléromètres, groupe des générateurs de tension tel que des allumeurs à gaz, briquets et détonateurs.
- L'effet inverse : Projecteur sonar, moteurs piézo-électriques, imprimante jet d'encre, pompe piézoélectrique, moteurs ultrasonores.
- Les deux effets : Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie), mesures de distances ou de débits, transformateurs piézoélectriques

I.7. La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques sont un sous-groupe de cristaux pyroélectriques comme il est montré sur la figure I.6 [7], ils se caractérisent par la présence d'une polarisation spontanée. Cette polarisation est définie comme étant le moment dipolaire par unité de volume, ou densité de charge par unité de surface. Elle est réversible sous l'application d'un champ électrique. La pérovskite de type ABO_3 est l'une des matériaux ferroélectriques les plus importants. Généralement, dans l'état ferroélectrique, lorsqu'un champ électrique est appliqué à la maille élémentaire, le déplacement de l'ion B central provoque l'inversion de polarisation. En revanche, Les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase structurelle d'une phase paraélectrique à haute température à une phase ferroélectrique à basse température.

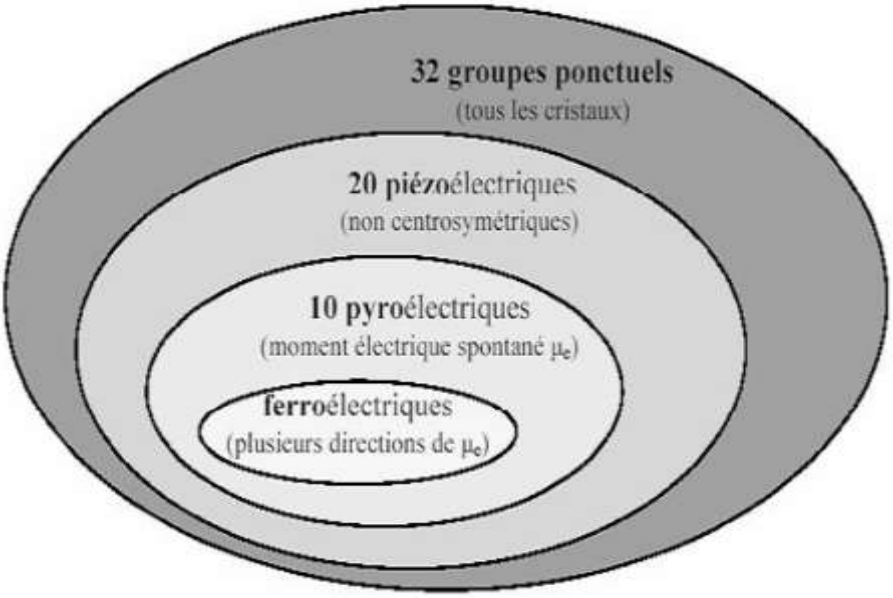


Figure I. 6 :Classification cristalline des matériaux diélectriques [7]**.**

La signature d'un matériau ferroélectrique est donnée par son cycle d'hystérésis. Il traduit l'évolution de sa polarisation en fonction du champ électrique appliqué P=f(E)**.** Cependant, les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite les plus connus sont les titanates de baryum $BaTiO_3$ et les solutions solides à base de plomb ($PbTiO_3$ et $PbZrO_3$) qui ont des valeurs de température de transition plus élevées que celle du $BaTiO_3$, ce qui permet des températures de fonctionnement et de traitement plus élevées. En effet, un ferroélectrique possède intrinsèquement des propriétés diélectriques et piézoélectriques.

La polarisation diminue quand la température augmente et s'annule à la température de Curie. Cette annulation se réalise soit de façon douce ou bien de façon brutale, ce qui nous amène à différencier deux types de transition dans les matériaux ferroélectriques classiques. En réalité, une transition de phase change les grandeurs thermodynamiques qui sont démontrés par des études expérimentales du changement des grandeurs physiques fondamental près du point de la transition. Elle peut être lié à des anomalies vibrationnelles comme l'a révélé Cochran [8], pour les matériaux ferroélectriques, qui prétend qu'il y a un mode de vibration dépendant de la température et la fréquence proche du point de la transition.

II . Les titano zirconates de plomb $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT)

II.1 . Introduction

Les matériaux de structure pérovskite, dont dérive les titano zirconates de plomb dits PZT, de formulation générale Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O_3 présentent un grand intérêt en raison de leurs

remarquables propriétés diélectriques et leurs très nombreuses applications. Les premiers matériaux PZT ont été élaborés en 1954 dans les laboratoires Japonais, et ses excellentes propriétés piézoélectriques ont été découvertes à la suite par « the National Bureau of Standards » aux Etats Unis [9]. Ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum $BaTiO_3$ et devient aujourd'hui la première grande source des ferroélectriques de structure pérovskite.

Autrement, Les titano zirconates de plomb PZT sont le résultat du mélange binaire des composés $PbZrO_3$ (PZ) antiferroélectrique, de structure rhomboédrique, et de $PbTiO_3$ (PT) ferroélectrique quadratique, miscibles en toutes proportions et formant des solutions solides du système PZT dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les solutions solides de PT et PZ possèdent des coefficients de couplage électromécanique élevés (Kp = 0.70). Ils ont des valeurs T_C plus élevées que le $BaTiO_3$, ce qui permet des températures de fonctionnement plus élevées. Ils forment des compositions en solution solide avec de nombreux constituants différents. Cela permet une large gamme de propriétés réalisables. Bien que les céramiques PZT de différentes compositions aient diverses fonctions, une caractéristique saillante du diagramme de phase pour ce système de solution solide est l'existence d'une frontière de phase presque indépendante de la température autour de x = 0.52.

II.2 . Description de la structure pérovskite

Les matériaux $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (avec $0 \leq x \leq 1$), cristallisent dans la structure pérovskite ABO_3 d'où le cation A est le plomb Pb^{2+} de grand rayon et de coordinence 12, le cation B est soit un ion de zirconium Zr^{4+}, soit un ion de titane Ti^{4+} de coordinence 6 (figure I.7) [10]. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre.

Au-dessus de la température de Curie, le matériau est paraélectrique et présente une symétrie cristalline non-piézoélectrique. Par contre, en dessous de la température de Curie, le matériau est non-centrosymétrique. La distorsion de la maille cristalline engendre la déformation des octaèdres BO_6, et créent une distance entre les barycentres des ions positifs et des ions négatifs.

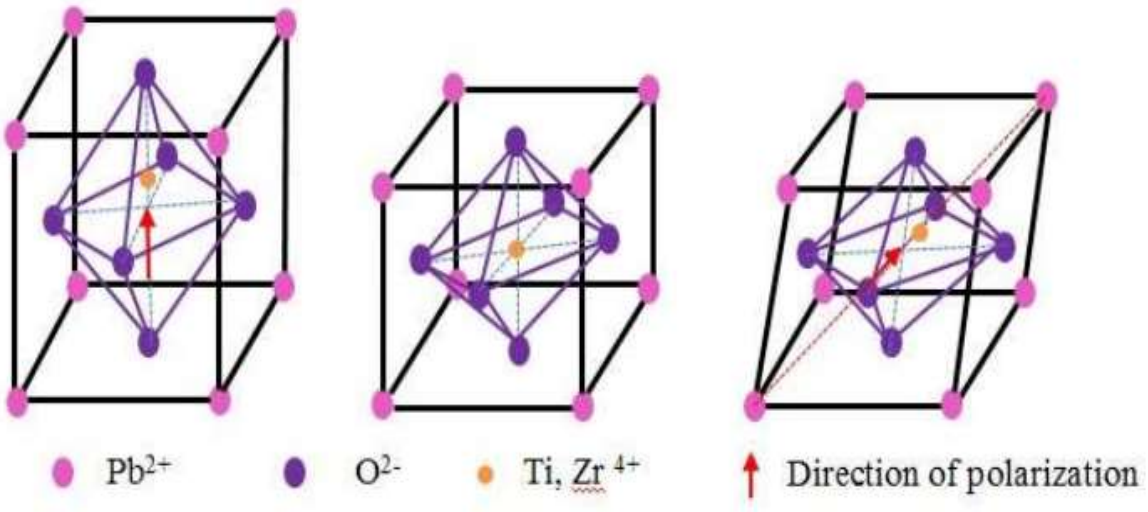


Figure I. 7 :Structure pérovskite de la maille du PZT [10]

II.3 . Diagramme de phase de la solution solide PZT

La céramique PZT est un mélange binaire de matériau ferroélectrique $PbTiO_3$ et de matériau non ferroélectrique $PbZrO_3$. Les diagrammes de phase correspondant à ce matériau ont été tracés par plusieurs auteurs. La figure I.8 montre le diagramme binaire de phase du PT et PZ proposé par Jaffe en fonction du pourcentage de PT et de la température. Au-dessus de la température de Curie, la structure pérovskite à haute température est de symétrie cubique quelle que soit la composition. Au-dessous de cette ligne, les compositions riches en titane adoptent une symétrie quadratique (groupe spatial 4 mm) pour x >0.5, alors que le changement de symétrie des compositions riches en zirconium adopte une symétrie rhomboédrique (groupe spatial R3m) pour x <0.5. La ligne séparatrice, ou frontière, entre les zones de phases quadratique et rhomboédrique est connue sous le nom de frontière de phase morphotropique (PM). A température ambiante, cette frontière se situe au voisinage du rapport Zr/Ti = 52/48 qui montre des excellentes propriétés piézoélectriques. La PM qui sépare le PZT rhomboédrique riche en Zr du PZT tétragonal riche en Ti est une plage de composition très étroite. La zone morphotropique n'est pas bien définie en raison de sa région de phase coexistant associée dont la largeur dépend de l'homogénéité de la composition et des conditions de la synthèse. Des études récentes montrent que cette région ne serait pas constituée d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique mais il en a une phase monoclinique. Une dernière étude de M. Deluca et al [11] explore la coexistence de phases tétragonale et monoclinique pour x = 0.52 à température ambiante. Les même résultats ont été trouvés par des chercheurs de

notre laboratoire (LSSC) [12]. En 1999, Noheda et al ont remarqué une phase monoclinique dans $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ par des techniques de diffraction de poudre de rayons X [13].

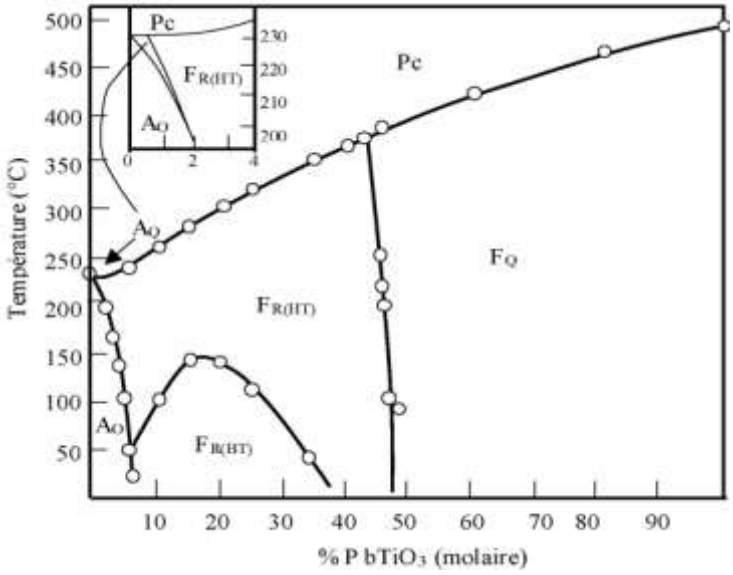


Figure I. 8 :Diagramme de phase des solutions solides de $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ [13]

II.4 . Dopage des matériaux PZT

La recherche sur les effets du dopage sur le matériau PZT a été effectuée dès la fin des années 1950. Les propriétés du PZT peuvent être modifiées en remplaçant les cations sur les sites Pb ou Zr/Ti par des ions différents (dopants). Les dopants sont soit isovalents (les dopants ont la même charge que les ions qu'ils remplacent) ou aliovalents (les charges des dopants et des ions originaux sont différentes). Les dopants peuvent induire une série de changements structurels et microstructurels, y compris des changements dans la distorsion du réseau, la nature de la liaison chimique, la taille des grains, la température de Curie, la structure des domaines, le décalage du PM et l'introduction de défauts de réseau. En général, les dopants aliovalents se regroupent en deux groupes distincts. Les dopants donneurs, où la charge du cation est plus grande que celle qu'il remplace dans le matériau et les dopants accepteurs où la charge du cation est inférieure à celle de l'ion qu'il remplace.

- Les dopants donneurs améliorent à la fois les propriétés diélectriques et piézoélectriques à température ambiante, et présentent des boucles d'hystérésis symétriques avec une bonne "rectangularité" et une coercivité plus faible par rapport aux champs élevés. A titre d'exemple, on trouve La^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Nd^{3+} et d'autres terres rares en site de Pb, ainsi que Nb^{5+}, Sb^{5+} et W^{6+} en site Zr/Ti.

- Les dopants accepteurs réduisent en général les propriétés diélectriques et piézoélectriques, ils donnent lieu à une réponse d'hystérésis hautement asymétrique, une coercivité plus importante et un facteur de qualité électrique et mécanique (Q) plus élevé. Ainsi qu'une augmentation de la conductivité et une diminution de la permittivité et des pertes diélectriques. Parmi ces dopants ; K^{+} et Na^{+} en site Pb et $Fe^{2+/3+}$ et $Ni^{2+/3+}$ en site Zr/Ti.

- Les dopants isovalents les plus connus sont notamment Sr^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+} et Ba^{2+} pour le site Pb. Leur effet principal est la diminution de la température de Curie, Il en résulte une augmentation de la permittivité relative à température ambiante

III . Les ferroélectriques relaxeurs

Une autre catégorie des ferroélectriques est celle des ferroélectriques dits relaxeurs. Ces matériaux présentent une dépendance caractéristique de la fréquence et la constante diélectrique. Contrairement aux ferroélectriques ordinaires, le maximum de la constante diélectrique autour de T_C est diffus et dépend fortement de la fréquence et de la température [14]. À haute température, les relaxeurs sont dans une phase paraélectrique non polaire similaire à celle des ferroélectriques normaux. La température correspondant au premier maximum diffus est désignée par Tm. En effet, pour les températures de transition dépendent de la fréquence appliquée Tm(ω) ; plus la fréquence augmente plus Tm(ω) se déplace vers les hautes températures. Alors ces ″ferrorelaxeurs″ présentent une dispersion de la permittivité diélectrique.

Les ferrorelaxeurs sont très utilisés dans les applications industrielles, en raison de leurs permittivités diélectriques et piézoélectriques importantes [15]. De plus, leurs propriétés diélectriques sont constantes sur une gamme assez large de températures, ce qui fait de ces matériaux de bons candidats pour les condensateurs céramiques.

IV . Matériaux multiferroïques

IV.1 . Définition

Les matériaux multiferroïques sont connus depuis de nombreuses années, ce sont des matériaux qui possède simultanément au moins deux ordres ferroïques ; ferroélectricité, ferromagnétisme, et/ou ferroélasticité (figure I.9 a) [16]. Certains multiferroïques, à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques, peuvent présenter intrinsèquement l'effet

magnétoélectrique ME (figure I.9 b) [17]. Il y existe un couplage magnétoélectrique entre la polarisation électrique et l'aimantation magnétique qui peuvent être associées par un champ magnétique appliqué et un champ électrique appliqué respectivement. Les magnétoélectriques multiferroïques peuvent être des matériaux monophasés ou biphasés où la polarisation électrique peut être induite par un champ magnétique et la magnétisation peut être induite par un champ électrique.

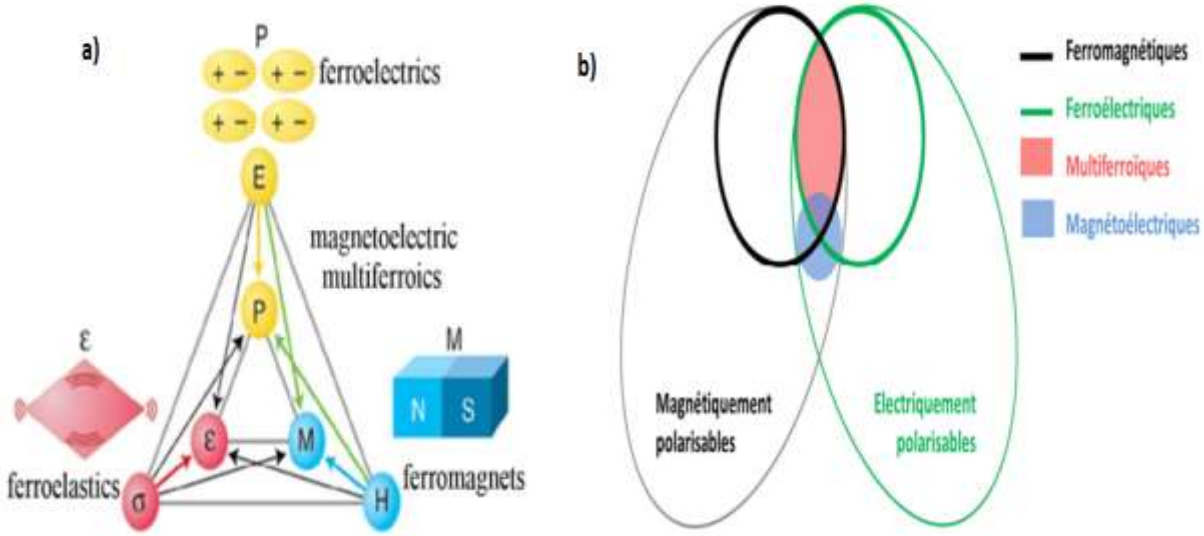


Figure I. 9 :a) Diagramme des interactions entre les propriétés ferroélectrique, ferroélastique et ferromagnétique, b) Diagramme de Wenn décrivant le recouvrement des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques

Dernièrement, les matériaux qui combines les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications technologiques potentielles dans de nouveaux dispositifs multifonctionnels comme les mémoires non volatiles, les réfrigérations magnétiques, les capteurs, appareils à micro-ondes, les actionneurs et des filtres accordables. Ces matériaux permettraient d'augmenter les puissances de calculs des dispositifs électroniques, de réduire la consommation énergétique, et de limiter les déchets en combinant les propriétés électriques et magnétiques en un matériau unique. En outre, Le nombre de publications traitant le couplage magnétoélectrique et les interactions existant entre les propriétés magnétiques et diélectriques a notablement augmenté récemment selon la revue Scopus et Google schoolar (figure I.10 a et b).

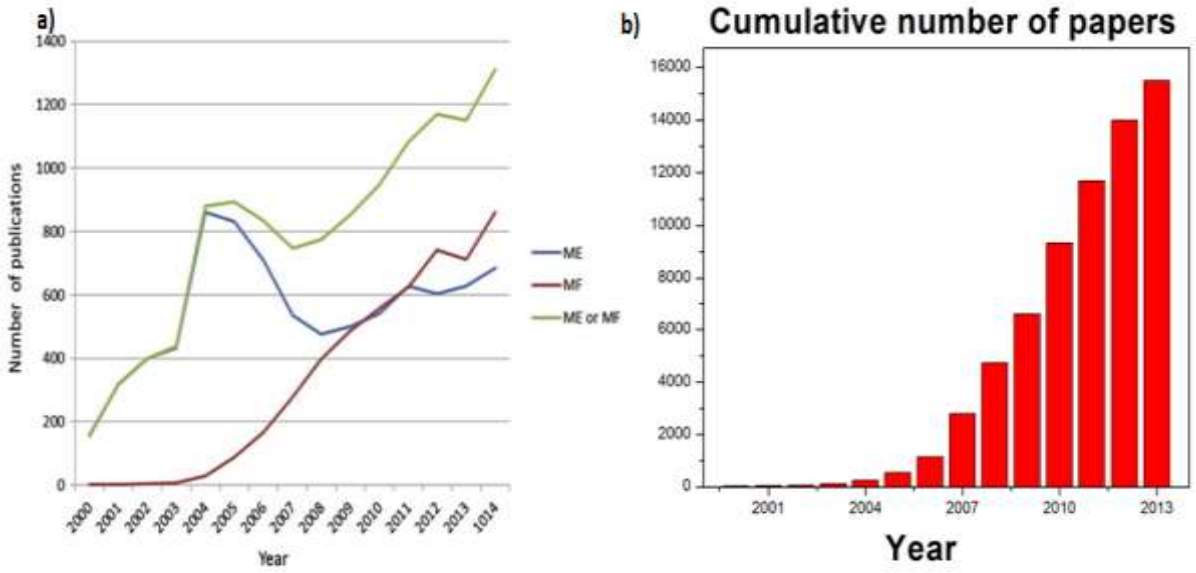


Figure I. 10 :Nombre d'articles publiés par année des matériaux multiferroïques d'après Scopus, b. Nombre cumulé d'articles publiés recherchés à l'aide du mot-clé "Multiferroïque" dans Google Scholar

IV.2 . Type des multiferroïques

IV.2.1 . Matériaux multiferroïques monophasés

Ils sont constitués d'une seule phase dans laquelle coexistent un ordre magnétique et un ordre électrique ; c'est-à-dire qui présentent des paramètres d'ordre multiple (soit ferroélectrique, ferromagnétique, ou ferro-élastique etc.). Les matériaux d'ordre électrique permettant une polarisation électrique spontanée doivent être invariants sous symétrie d'inversion de temps et les matériaux magnétiques ordonnés avec aimantation spontanée doivent être invariants sous opération de symétrie d'inversion spatiale. La coexistence de la propriété ferroélectrique et la propriété ferromagnétique dans un seul matériau, qui se traduit par l'apparition de l'effet magnétoélectrique, est l'une des propriétés les plus recherchées à ce jour. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est le premier matériau découvrit pour ce type de multiferroïques [18]. La découverte de l'effet ME dans ce matériau (Cr_2O_3) en 1960, d'où la coexistence des deux propriétés, est considérée comme une référence pour le développement de nouveaux matériaux multiferroïques. Plus tard, d'autre matériaux ont été découverts ou synthétisés à titre d'exemple $YMnO_3$, $BiFeO_3$, $BiMnO_3$, $LiCoPO_4$…[19]–[22]. La ferrite de Bismuth $BiFeO_3$ est la pérovskite la plus étudiée dans laquelle la ferroélectricité est induite par les couples d'électrons solitaires sur la position du cation de Bi, et les cations de la position Fe portants l'aimantation.

La ferrite de Bismuth $BiFeO_3$(BFO)

La ferrite de Bismuth $BiFeO_3$ (BFO) avec une structure de type pérovskite est l'un des rares matériaux multiferroïques monophasés. En tant qu'oxyde multiferroïque prototypique, le BFO a été intensivement étudié en raison de son ordre antiferromagnétique de température de Néel relativement élevée (T_N =370 °C) et de son ordre ferroélectrique de température de Curie (T_C =830 °C) [23], [24]. La symétrie du BFO permet l'apparition d'un effet magnétoélectrique linéaire, il est considéré comme l'un des principaux candidats pour applications magnétoélectriques à température ambiante. Récemment, certaines études ont également démontré que la structure de BFO présente une activité photocatalytique efficace sous l'irradiation à la lumière visible [25]. A température ambiante, le BFO cristallise sous forme massive selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace R3c a pour paramètres de maille a_{rh} = 5,5638 Å et α_{rh} = 59,42° (figure I.11) [26]. Il est souvent plus commode de décrire la structure comme une pérovskite déformée, en l'occurrence une maille pseudocubique de paramètres a_{ps} = 3,9684 Å et d'angles α_{ps} = 89,495° et $\beta_{ps}=\gamma_{ps}$ = 90,505° avec déplacement de la polarisation ferroélectrique le long de la direction [111] pseudocubique. En outre, la structure de BFO peut également être représentée dans une maille hexagonale avec a_{hex} = 5.5879 Å ; c_{hex} = 13.8670 Å,α= β=90°, γ=120°, où la direction $[001]_{hexa}$ est parallèle à l'axe $[111]_{ps}$ [27].

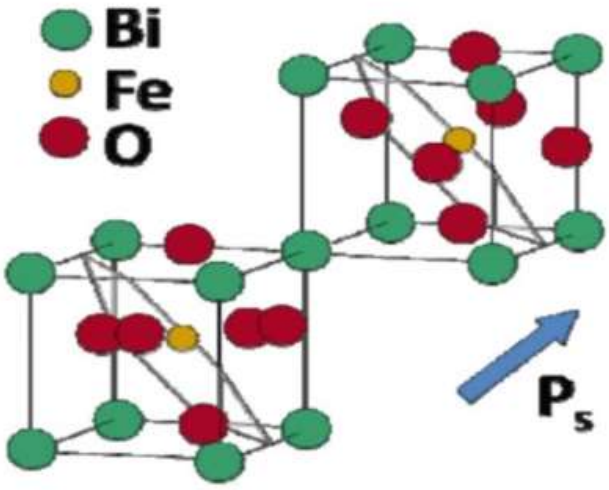


Figure I. 11 :Représentations de la structure cristallographique de $BiFeO_3$ [26]

IV.2.2 . Matériaux multiferroïques composites

Ce sont des composites multiferroïques biphasés composés d'un mélange d'un matériau ferroélectrique et d'un matériau ferromagnétique. Ils permettent l'apparition d'un couplage

magnétoélectrique. L'effet magnétoélectrique peut être le résultat d'une combinaison additive de l'effet magnétostrictif de la phase magnétique et de l'effet piézoélectrique de la phase ferroélectrique. Un couplage est alors réalisé par les contraintes mécaniques entre les deux matériaux liés. En appliquant un champ magnétique, le ferromagnétique va se déformer par l'effet magnétostrictif, et donc transmettre les contraintes au piézoélectrique qui voit ses propriétés diélectriques, comme la polarisation, changent et vice versa ; c'est l'effet ME direct et l'effet ME indirect [28], [29]. Ces deux effets peuvent être donnés par les formules présentées dans les deux relations suivantes.

$$\text{Effet ME direct} = \frac{\text{Effet magnétique}}{\text{Effet mécanique}} \times \frac{\text{Effet mécanique}}{\text{Effet électrique}}$$

$$\text{Effet ME indirect} = \frac{\text{Effet électrique}}{\text{Effet mécanique}} \times \frac{\text{Effet mécanique}}{\text{Effet magnétique}}$$

En particulier, le premier matériau composite ME formée par une technique de solidification eutectique uniaxiale est le système Co-Fe-Ba-Ti-O d'où la ferrite magnétostrictive $CoFe_2O_4$ est liée au matériau piézoélectrique $BaTiO_3$ qui résulte un effet magnétoélectrique. Un matériau piézoélectrique est un matériau qui se caractère par la capacité de convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement : sous l'effet d'une contrainte mécanique, la polarisation électrique du cristal est modifiée. De même un matériau magnétostrictif décrit une déformation en fonction du champ magnétique externe appliqué et qui peut convertir l'énergie entre les états magnétique et élastique. Dernièrement, plusieurs travaux ont été focalisés sur l'étude de combinaison des matériaux d'ordre magnétique et ferroélectrique notamment les année 2000 ont connu la synthèse de premières composites magnétoélectriques tels que les piézoélectriques de type $BaTiO_3$ (BTO) et Pb $(Zr_xTi_{(1-x)})$ O_3 et les ferrites magnétostrictives $CoFe_2O_4$ (CFO) et $NiFe_2O_4$ (NFO)… [17], [30]–[32]. Jusqu'à présent, de nombreuses recherches sur les composites multiferroïques sont concentrées sur les composites pérovskites Pb (Zr_xTi_{1-x}) O_3 et spinelle (Co, Ni, Zn) Fe_2O_4 en raison de leurs propriétés électriques hautement isolantes et de la piézoélectricité pour le premier et de la magnétostriction pour le second. Dans notre travail, nous intéressons sur l'étude des céramiques composites (1-x) PZT-xCFO en raison du fait que ce composite peut avoir une performance ME élevée puisque PZT a un grand coefficient piézoélectrique et le coefficient de magnétostriction de CFO est aussi grand que les autres ferrites spinelles.

La ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ (CFO)

La ferrite de cobalt de structure spinelle inverse ($CoFe_2O_4$) représente une classe importante de matériaux à base d'oxyde de fer qui présentent une magnétostriction et une sensibilité à la déformation très élevées par rapport aux autres ferrites cubiques, ainsi qu'un coefficient de magnétostriction élevé à température ambiante (supérieur à celui du ferrite de nickel ou des ferrites de manganèse) et une température de Curie élevée (500°C) [33]. Le CFO se caractérise aussi par une bonne stabilité chimique, une dureté mécanique élevée, une stabilité magnétique et thermique élevée, un champ d'anisotropie élevé ainsi qu'une aimantation à saturation modérée (environ 80 emu / g) [23].

Le matériau CFO possède une structure spinelle de la forme AB_2O_4, (groupe d'espace : Fd3m) dans laquelle les ions métalliques qui occupent les sites tétraédriques et les sites octaédriques sont dans un rapport de 1:2. Sa composition Co^{2+}, Fe_2^{3+} et O_4 dans laquelle les sites tétraédriques A sont occupés par les cations Fe^{3+} tandis que les sites octaédriques B sont occupés par les cations Co^{2+} et Fe^{3+} (Figure I.12). Le moment magnétique résulte de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques des cations au sein de la ferrite, il existe une répartition des ions Co^{2+} entre les sites A et B, ce qui implique que le spinelle n'est pas parfaitement inverse (Figure I.13).

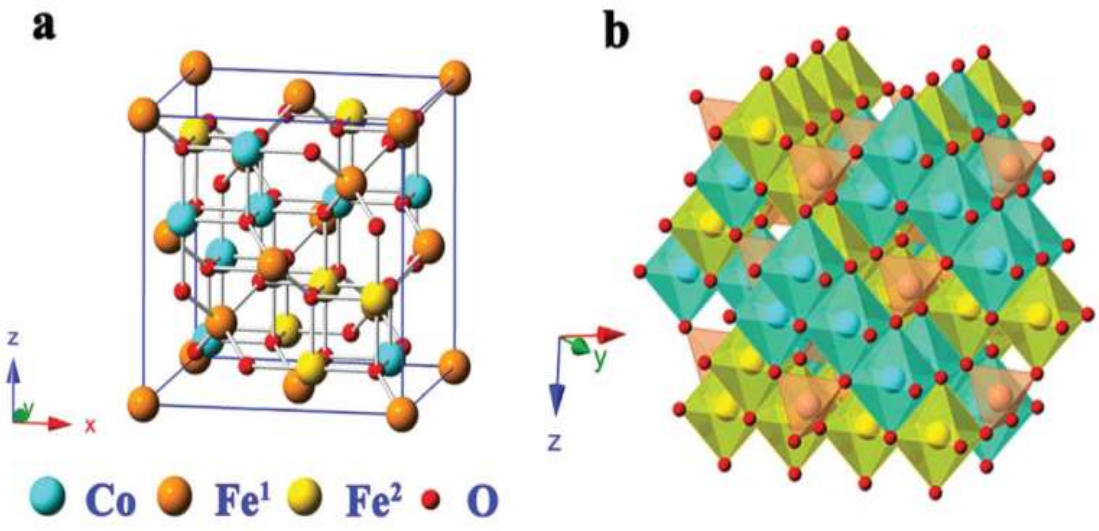


Figure I. 12 :Structure cristalline de la ferrite CFO spinelle inverse. (a) Modèle boule et bâton représentant les Co cations sous forme de sphères bleues [24]

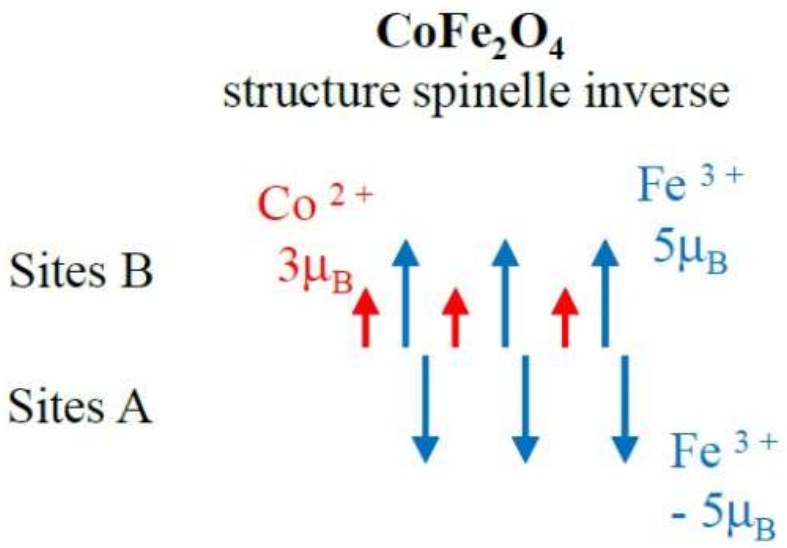


Figure I. 13 :Distribution des moments magnétiques dans $CoFe_2O_4$ entre les sites A (tétraédriques) et sites B (octaédriques), dans le cas idéal du spinelle inverse

Le CFO, en tant que type de matériaux magnétiques importants, a fait l'objet d'intenses recherches pour ses applications potentielles dans le stockage à haute densité, l'imagerie par résonance magnétique, les batteries au lithium, les ferrofluides, les appareils électroniques, le transport contrôlé magnétiquement de médicaments anticancéreux, les applications antitumorales, l'hyperthermie, et la magnéto-optique [30], [34], [35].

V . Le Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété que possède certains corps de s'aimanter particulièrement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, les matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation même après la disparition du champ extérieur. Le ferromagnétisme est un état de la matière magnétiquement ordonné dans lequel les moments magnétiques atomiques sont parallèles les uns aux autres, de sorte que la matière a une aimantation spontanée. En raison du ferromagnétisme, certains matériaux (comme le fer) peuvent être attirés par des aimants ou devenir eux-mêmes des aimants permanents. En outre, les matériaux qui ont des propriétés magnétiques similaires au fer (par exemple, le nickel et le cobalt et de nombreux alliages ou composés contenant un ou plusieurs de ces éléments) sont ferromagnétiques.

Cependant, en l'absence de champ magnétique externe, le ferromagnétisme se produit au-dessous d'une certaine température critique, appelée température de Curie. Pour différents matériaux ferromagnétiques, la température de Curie a sa propre valeur. Il convient de noter

que le phénomène de ferromagnétisme survient en raison de l'interaction d'échange, qui tend à mettre parallèlement les moments magnétiques d'atomes ou d'ions voisins. Comme les matériaux ferroélectriques, La signature d'un matériau ferromagnétique est donnée par son cycle d'hystérésis magnétique. Il traduit la variation de son aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué (figure I.14) [36].

Le phénomène du ferromagnétisme joue un rôle important dans les technologies modernes.

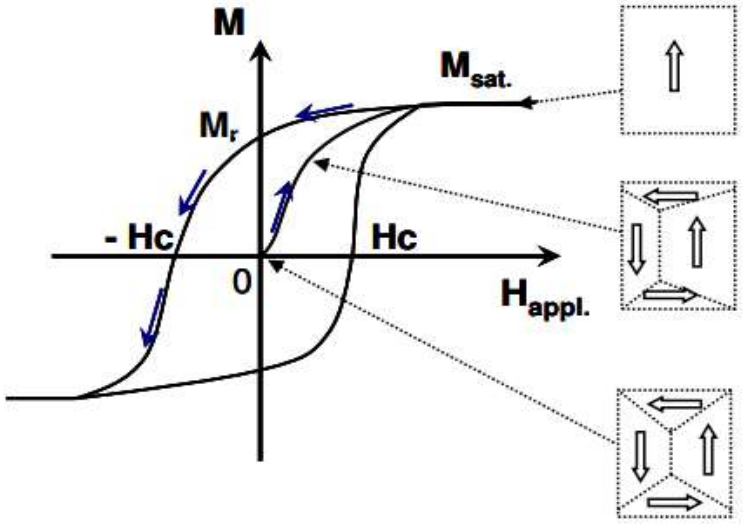


Figure I. 14 :Cycle d'hystérésis ferromagnétique

VI . Applications des matériaux multiferroïques

Dans le prolongement des progrès et des applications des matériaux multiferroïque et magnétoélectrique, la détermination et la mise en évidence du coefficient de couplage ME sont importantes. Le coefficient de couplage ME peut être défini comme le rapport entre la variation du champ électrique induit et la variation du champ magnétique appliqué ($\alpha = dE/dH$). Le couplage ME est lié aux formes structurelles et à la symétrie des groupes de points magnétiques des cristaux [37]. Depuis plusieurs années, les matériaux multiferroïques/magnétoélectriques sont largement étudiés en raison de leurs récentes applications. Les composites magnéto-électriques (ME) ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles telles que les transducteurs, les actionneurs, les capteurs, les éléments de mémoire non volatile, etc.

Les composites multiferroïques sont très utilisés par rapport aux matériaux monophasés car les matériaux ME monophasés ont un faible coefficient magnétoélectrique. Ces matériaux ont donc des applications technologiques limitées. Les combinaisons de céramiques

piézoélectriques et ferrimagnétiques possèdent un coefficient ME relativement élevé et répondent aux exigences des applications. Elles peuvent donc être utilisées dans de nombreuses applications telles que les technologies de communication et de mesure du courant et du fil à micro-ondes, transformateurs ME, mémoires ME, cellules solaires photovoltaïques multiferroïques, multiferroïques pour la récolte d'énergie thermique, etc….

VI.1 . Applications des capteurs en composite magnétoélectrique

La figure I.15 décrit l'évolution des matériaux magnétoélectriques au cours du dernier siècle, allant des composés monophasés aux composites particulaires, aux composites laminés, et enfin aux films micro/nano-minces [38]. Les applications dans le stockage de l'information et la spintronique ont été le moteur de la recherche sur les matériaux magnétoélectriques monophasés. Cependant, un couplage magnétoélectrique intrinsèque élevé, surtout au-dessus de la température ambiante, n'a pas encore été trouvé dans les matériaux monophasés, car la plupart d'entre eux ont de faibles températures de Curie. Ces difficultés ont été résolues en élaborant des composites ME multiphasés à partir de composants ferromagnétiques et ferroélectriques [39]. Mais les coefficients magnétoélectriques assez faibles et les pertes diélectriques élevées rendent les composites particulaires technologiquement difficiles pour les capteurs et autres applications. Ces contraintes ont finalement été surmontées en 2001 par l'utilisation de composites laminés au lieu de composites particulaires. Plusieurs types de composites laminés magnétoélectriques ont été étudiés expérimentalement et théoriquement.

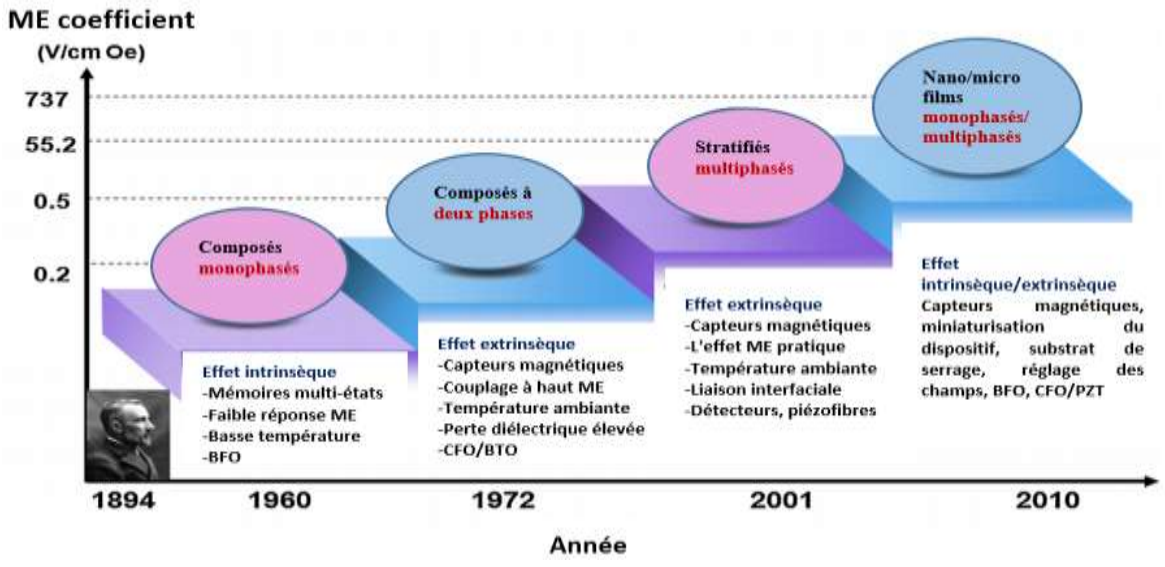


Figure I. 15 :Évolution du développement des matériaux ME et leurs principales applications, les avantages et/ou inconvénients [38][40]

VI.2 . Applications médicales

Les composites ME ont été proposés pour des applications biomédicales comprenant l'endoscopie sans fil, les outils chirurgicaux moins invasifs et la dynamisation des fonctions des cellules vivantes. La possibilité d'utiliser des nanoparticules ME comme supports pour la libération de médicaments à la demande et pour la stimulation artificielle de l'activité neuronale dans le cerveau a été également étudiée. Et comme exemple de ce type d'application on trouve des nanoparticules magnétoélectriques pour contrôler le champ d'administration d'un médicament hautement spécifique afin d'éradiquer les cellules cancéreuses de l'ovaire [40][41].

La membrane cellulaire est électriquement polarisable. Elle peut donc être modifiée dans ses propriétés par l'action d'un champ électrique externe. Ce qui permet de manipuler ses pores par un champ électrique. Ce phénomène est connu sous le nom d'électroporation.

Il existe une différence entre les propriétés électriques des membranes des cellules en santé et des cellules cancéreuses : ces dernières ont, en effet, besoin d'un champ électrique moins important pour ouvrir leurs portes. Cette propriété peut être utilisée pour faire passer des médicaments particuliers à travers la membrane jusqu'aux cellules cancéreuses (sans affecter les cellules saines). Le moyen de maîtriser la libération des médicaments est d'utiliser des nanoparticules magnétoélectriques (NME) constituées de nanocomposites de $CoFe_2O_4/BaTiO_3$ avec un médicament à l'intérieur[41].

À cette fin, à l'extérieur, à une certaine distance, un champ magnétique est utilisé pour contrôler les propriétés électriques de la particule. Ainsi, les NME peuvent produire des champs électriques localisés dont la puissance est suffisante pour ouvrir les pores de la membrane de la cellule cancéreuse et les laisser y entrer, favorisant ainsi la libération du médicament à l'intérieur de la cellule ciblée (Figure I.16).

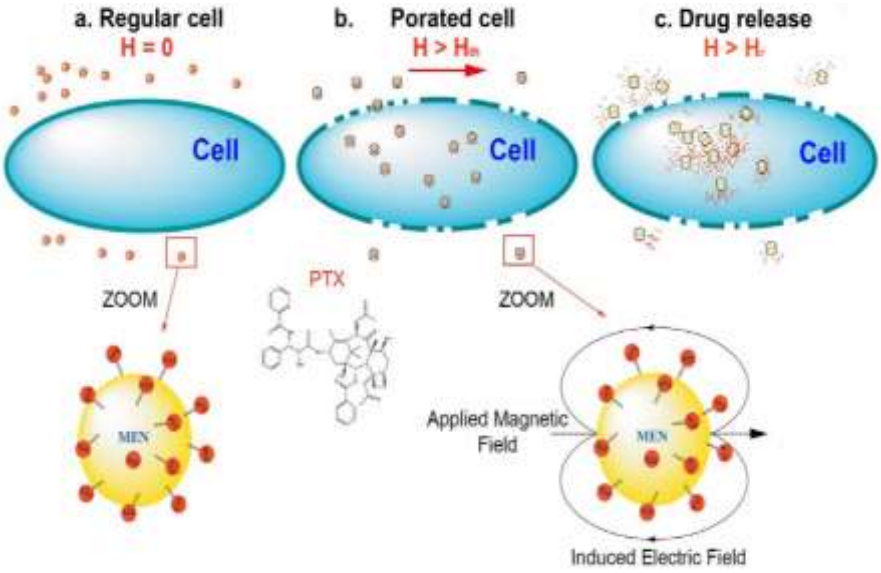


Figure I. 16 :Les NME comme sites de nano-électroporation contrôlés par le champ pour faire passer le médicament à travers les membranes des cellules cancéreuses [40]**.**

VI.3 . Les Mémoires ME

La polarisation et la magnétisation ferroélectriques sont employées pour stocker des informations binaires dans la mémoire vive ferroélectrique à accès aléatoire (ferroelectric random access memory FeRAM) et la mémoire vive magnétique à accès aléatoire (magnetic random access memory MRAM) [42]. Néanmoins, elles possèdent toutes des limitations, telles que des opérations de lecture destructives, une faible vitesse de lecture/écriture et une consommation d'énergie élevée. Un appareil de mémoire qui associe le meilleur de la FeRAM et de la MRAM est d'une grande importance. À cet effet, le couplage ME dans les matériaux multiferroïques donne des possibilités uniques pour la conception de nouveaux dispositifs. Une solution possible aux problèmes des FeRAM et MRAM est l'utilisation de la technologie de mémoire vive multiferroïque à accès aléatoire (multiferroic random access memory MFRAM).

VI.3.1 . Mémoires magnétoélectrique à accès aléatoire

Les matériaux multiferroïques, qui se caractérisent par une polarisation électrique (P) et une magnétisation (M) spontanées avec un fort couplage entre ces deux propriétés, permettent de concevoir des dispositifs de mémoire à plusieurs états. Dans ce type de dispositif, les quatre états possibles peuvent être représentés par (+P, +M), (+P, -M), (-P, +M) et (-P, -M), comme l'indique la figure I.17. Toutefois, ces états ne sont pas nécessairement indépendants les uns des autres et les combinaisons qui sont indépendamment accessibles sont soit (+P, +M) et (-P, -M) soit (+P, -M) et (-P, +M). Il s'agit d'une couche monophasée multiferroïque présentant des

états ferromagnétiques et ferroélectriques. Cette couche peut être dirigée électriquement pour faire tourner son état de polarisation alors que son état magnétique est fixé dans une orientation précise.

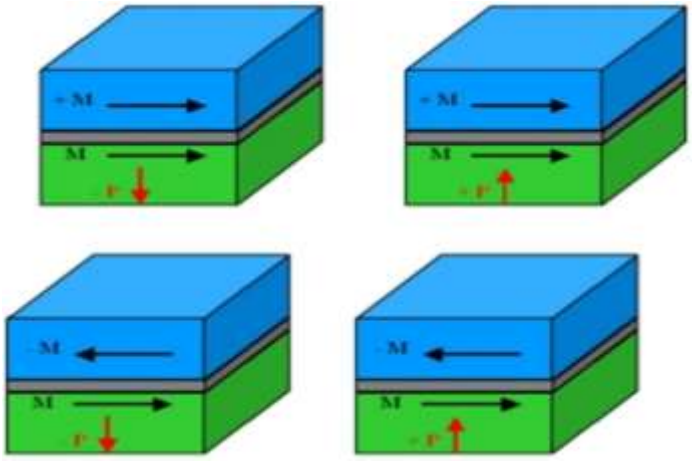


Figure I. 17 :Représentation schématique d'un élément de mémoire MFRAM à 4 états basé sur des matériaux composites multiferroïques [43]**.**

Le principal avantage de la MFRAM est qu'elle pourrait fonctionner comme une mémoire RAM entièrement électrique à 4 états de lecture/écriture, offrant ainsi une consommation d'énergie moindre, une plus grande densité de mémoire et une non-volatilité simultanée. Son intégration serait identique à l'architecture actuelle des MRAM et FRAM, avec 1T-1C par cellule binaire, sauf que le diélectrique du condensateur est multiferroïque et que son électrode supérieure est un empilement magnétorésistif [43].

VI.4 . Les Résonateurs ME

Les résonateurs ME jouent un rôle important dans la recherche de la nature du couplage électromagnétique dans le système et dans les dispositifs tels que les adaptateurs et les antennes. Dans la section micro-ondes du spectre électromagnétique, l'effet ME peut être remarqué sous la forme d'un pic de résonance ferromagnétique (RFM) déplacé par un champ électrique externe. Les dispositifs RFM ne peuvent fonctionner et s'accorder en fréquence qu'en présence d'un champ magnétique, ce qui présente des inconvénients tels qu'un fonctionnement lent, des niveaux de bruit élevés, une consommation d'énergie importante et une miniaturisation réduite. En remplaçant les matériaux de ferrite par des composites ME, l'accord électrique de la RFM est possible.

Partie B: Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des matériaux

Pour obtenir des poudres, il existe trois approches : la méthode conventionnelle, la méthode hydrothermale et la méthode sol-gel, les deux dernières méthodes étant considérées comme des voies chimiques humides. Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes méthodes et les diverses procédures ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour synthétiser les matériaux.

I. Techniques de synthèse

I.1. La synthèse par voie liquide

La synthèse par voie liquide permet l'obtention des poudres à répartition chimique homogène. Elle est définie par la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Parmi les techniques de synthèse en voie liquide, nous citons : le procédé sol-gel, la synthèse hydrothermale et la co-précipitation

I.1.1 . Le procédé sol-gel

Un sol est une dispersion stable de particules solides colloïdales dans une solution liquide. Ces particules solides ont une densité supérieure à celle du liquide qui les entourant et sont de petite taille pour que les forces de dispersion soient supérieures à celles de la gravité. Les sols sont stables quand les forces entre deux particules sont répulsives et que les forces de contribution de la surface empêchent l'agglomération et donc la formation d'un gel. Une fois que la charge de la particule est éliminée par un autre additif, le système s'effondre, ce qui se traduit par la formation d'un gel.

Un gel est un réseau solide poreux tridimensionnel interconnecté et transparent en raison de la taille relativement réduite des particules. Autrement dit, le gel est un système à deux constituants de nature semi-solide dans un liquide. La gélification est un mécanisme dans lequel un sol ou une solution se transforme en un gel et la continuité de la structure solide donne au gel son élasticité. Ces particules solides contenues dans le gel peuvent être des solides amorphes, cristallins ou des macromolécules. Quand le réseau solide est constitué de particules solides colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique et quand le réseau solide est formé d'unités chimiques subcolloïdales, le gel est alors polymérique ou gel chimique. La grande

différence entre les gels colloïdaux et les gels polymères est, dans le cas du premier, la transition sol-gel qui est le résultat d'un effet physico-chimique et, dans le cas du second, la liaison chimique, au lieu d'une réaction chimique comme celle de la polycondensation.

I.1.1.1 . Mécanisme de la voie sol-gel

Le procédé sol-gel, une technique chimique par voie humide, a été très utilisé dans les domaines de l'ingénierie des céramiques et de la science des matériaux. C'est une méthode généralement utilisée pour la préparation de matériaux (généralement des oxydes métalliques) à partir d'un "sol" qui constitue le précurseur d'un "gel". Les alcoxydes et les sels métalliques sont des produits précurseurs typiques, parmi lesquels les chlorures, les nitrates et les acétates, qui réagissent de diverses manières par hydrolyse et polycondensation.

Il constitue une voie colloïdale qui se base sur la réaction d'hydrolyse/condensation de sels ou de complexes d'alcoxydes métalliques (complexes de carboxilates métalliques). Bien que le mélange de cations soit possible au niveau moléculaire, les gels ne se cristallisent généralement pas directement en une seule phase d'oxyde à l'équilibre. Néanmoins, des phases intermédiaires sont formées et elles nécessitent une réaction à l'état solide à haute température pour obtenir les systèmes de phase pure. A partir de l'analyse de la structure locale des gels formés par traitement thermique partiel, il a été mis en évidence une hétérogénéité au niveau moléculaire. Pendant la cristallisation, une phase pyrochlore intermédiaire est souvent obtenue avant la formation de la phase pérovskite stable. Ce phénomène est dû à la densité plus élevée de sites de nucléation du pyrochlore et en corrélation avec sa structure bien désordonnée par rapport à la phase pérovskite. La technique sol-gel, combinée au processus de combustion, entraîne la formation de poudres homogènes, fines et hautement réactives en un temps plus court et à des températures plus basses que les procédés conventionnels.

Les différentes étapes d**e** préparation d'une céramique par la méthode sol-gel sont données sur la figure I.18.

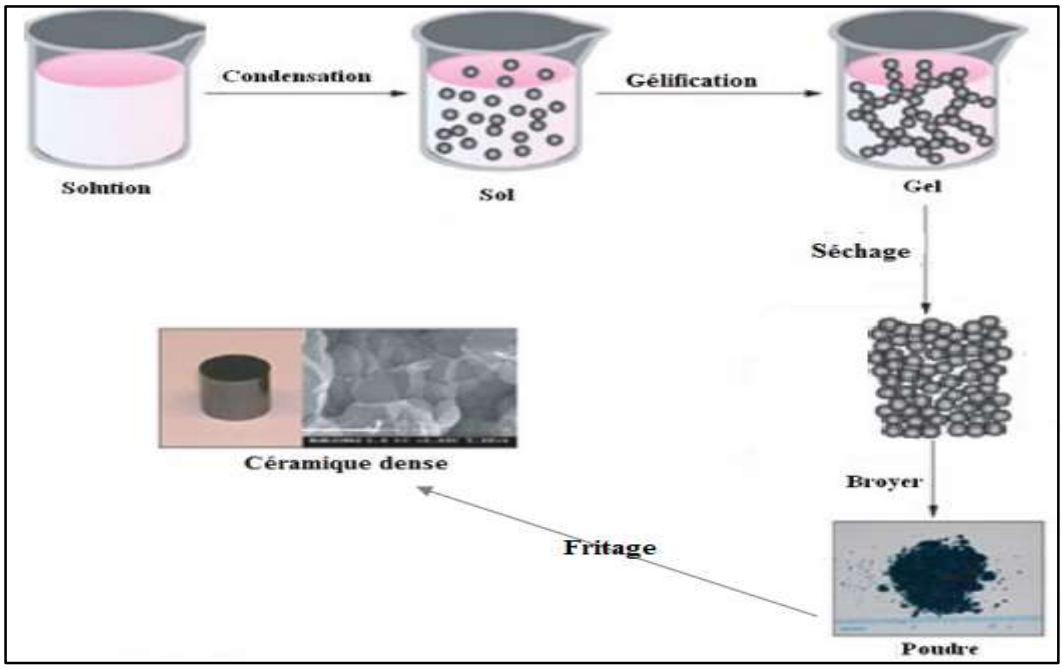


Figure I. 18 :Représentation schématique du procédé sol-gel [44]

- La préparation d'une solution homogène de précurseur liquide dans un solvant organique miscible à l'eau/autres réactifs courants.
- Transformation d'une solution homogène en un sol, par traitement avec un réactif adapté ; les modifications au niveau moléculaire sont possibles, comme par exemple l'ajustement des conditions d'hydrolyse pour obtenir des tailles de particules contrôlées avec précision, l'ajout de dopants pour obtenir des propriétés exceptionnelles dans le produit souhaité.
- Transformation du sol en gel par auto-polymérisation et méthode de condensation. Cette conversion sol-gel peut conduire à un grand nombre d'applications dans le domaine de l'industrie et de la catalyse.
- Transformer le gel en une forme désirée telle que des films minces, des fibres, des sphères.
- Frittage du gel en matériaux céramiques ayant la forme souhaitée [45], [46]

Le procède sol-gel de la matrice $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ présentée dans cette thèse était réalisée à partir des acétates. Cette formulation se situe dans la frontière de phase morphotropique du diagramme de phase du PZT d'où la présente un mélange de structures tétragonale et rhomboédrique. Dans cette préparation, l'acide lactique a été utilisé comme agent chélateur de

l'isopropoxyde de titane. La description détaillée de cette méthode sera donnée dans le deuxième chapitre en relation avec les résultats expérimentaux détaillés.

I.1.2 . La synthèse par Co-précipitation

La méthode dite ′co-précipitation′ est l'une des plus anciennes techniques de chimie douce classique et généralement développée dans l'industrie chimique. Elle consiste à élaborer une solution aqueuse qui contient un agent précipitant qui est séparé du liquide par filtration, séché et transformé par décomposition thermique en le composé souhaité. Cette technique permet l'élaboration d'oxydes dont la constitution chimique est homogène et pour laquelle l'étape de calcination assure de contrôler la taille des particules. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut contrôler certains paramètres, tels que le pH, le taux de mélange, la température et la concentration. Le contrôle de la composition, la pureté et la morphologie des produits résultants sont satisfaisants. Cette technique permet un excellent contrôle des niveaux d'impuretés et des compositions, et gêné des particules fines homogènes et la température de calcination est très basse[47]. En revanche, la Synthèse par co-précipitation est plus coûteuse par rapport aux autres méthodes de synthèse ainsi que la valeur du PH de la solution pour la précipitation doit être contrôler en permanence le long de la préparation[47].

I.1.3 . Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale rassemble différentes techniques qui consistent à cristalliser des matériaux à partir de solutions aqueuses à haute température et à haute pression[48]. C'est une voie chimique pour la synthèse des cristaux et des poudres céramiques. Les produits de départs utilisés sont des nitrates, des hydroxydes, ou des oxydes. Le principe de cette voie est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse[49]. La méthode hydrothermale peut être facilement distinguée d'autres procédés, tels que les procédés sol-gel et co-précipitation, par les températures et les pressions utilisées dans les réactions de synthèse. En général, les températures sont comprises entre le point d'ébullition de l'eau (100°C) et la température critique de 374°C et les pressions peuvent atteindre jusqu'au 15 MPa. Au cours de la réaction hydrothermale, les particules en suspension sont insolubles en solution aqueuse ce qui suggère l'obligation de rendre la solution basique et ça se fait par l'ajout d'une base tel que NaOH et KOH.

La voie hydrothermale a de nombreux avantages possibles par rapport à d'autres techniques de croissance cristalline, notamment la possibilité de produire des matériaux dont la

pression de vapeur est très forte et proche de leur point de fusion et l'obtention des poudres très fines et de meilleure qualité tout en assurant un bon suivi de leur composition est aussi particulièrement bien adaptée à cette méthode. La technique hydrothermale est aussi apte à la formation de phases cristallines qui ne sont pas stables au point de fusion. De plus, Tous les produits sont récupérés après le processus hydrothermal, alors peuvent être recyclés, ce qui est avantageux pour l'environnement. De même La réaction hydrothermale se réalise à température relativement basse, ce qui permet empêcher la formation d'agglomérats causés par la température surtout dans le cas de la réaction à l'état solide[48]. Par ailleurs, l'utilisation de la méthode hydrothermale a connu des inconvénients d'où elle nécessite des autoclaves coûteux et l'impossibilité de contrôler la croissance du cristal. Généralement, le mode opératoire de la formation des céramiques par la technique hydrothermale est proposé par Dawson en 1988, selon l'organigramme présenté sur la figure I.19[50]

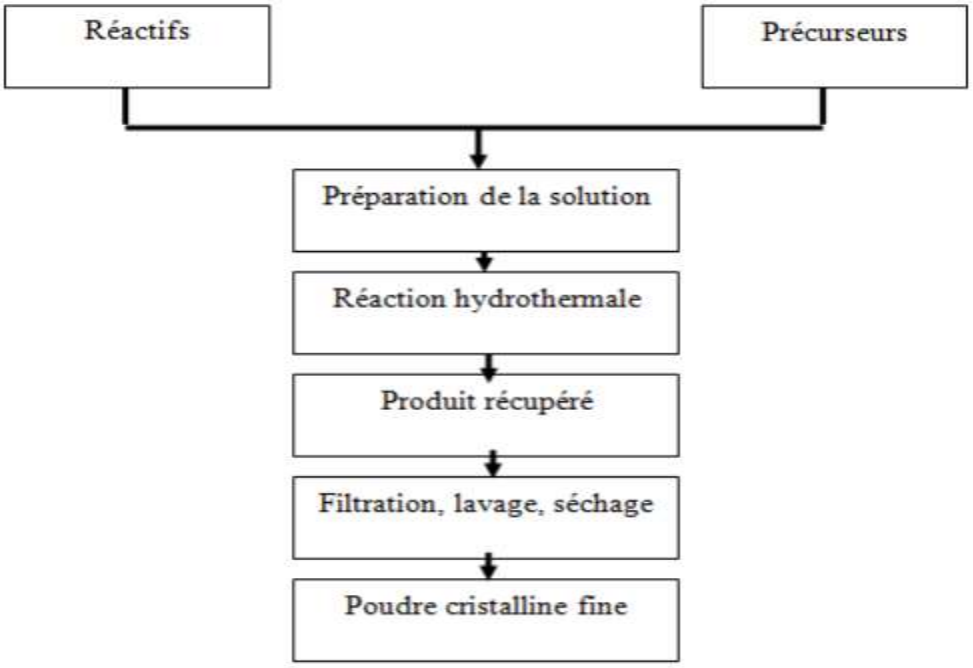


Figure I. 19 :Procédure de la voie hydrothermale [50]

Dans cette thèse, nous avons synthétisé la ferrite de Bismuth BFO par la voie hydrothermale en utilisons un autoclave automatique (figure I.20), et comme précurseurs de départ les nitrates de fer et de bismuth. Les différentes étapes de cette préparation sont décrites en détails dans le 4ème chapitre.



Figure I. 20 :Autoclave automatique

L'autoclave automatique illustré dans la figure I.20 nommé « Bottom Stirred Autoclave » c'est à dire « Autoclave à agitation par le fond » est un appareil muni d'un four intégré, un contrôleur de pression, afficheur de température et d'un agitateur.

Ce type des autoclaves est utilisé dans les laboratoires pour les applications de liquides et de gaz moins visqueux. Ils peuvent contenir des volumes allant de 25ml à 2L avec une combinaison de pression et de température de 100 bars et 180°C respectivement.

Il se compose de plusieurs éléments :

- Commutateur marche / arrêt
- Interrupteur ON / OFF de l'agitateur
- Indicateur numérique universel de procès pour l'affichage
- Interrupteur électrique de chauffage / hors tension
- Interrupteur de minuterie
- Système d'alarme
- Interrupteur ON / OFF de refroidissement automatique
- Contrôleur de température
- Capteur de température.

I.2. Synthèse par la voie solide

La méthode la plus facile à mettre en œuvre pour élaborer des céramiques est la préparation à l'état solide, autrement dit la méthode conventionnelle pour les céramiques. Dans cette technique, des réactifs simples (c'est-à-dire des oxydes, des carbonates et des nitrates) sont mélangés et soumis à une température élevée pour faciliter la répartition des ions dans les solides et pour favoriser la réaction à une vitesse intéressante. Généralement, la réaction a lieu à l'interface des réactifs, mais quand le produit se forme entre les grains des réactifs, la réaction est plus lente car les ions doivent être diffusés à travers le produit. Par conséquent, ce procédé nécessite des températures élevées et il est courant de prévoir des étapes de broyage pour promouvoir le contact des surfaces qui n'ont pas encore réagi. Pour accroître le contact de surface entre les réactifs, il est fortement préférable d'avoir des particules de petite taille, c'est la raison pour laquelle le mélange des réactifs est généralement effectué en les broyant ensemble.

Dans notre travail, nous avons synthétisé le CFO par la méthode solide en utilisant les oxydes. Les différentes étapes de cette méthode sont mentionnées dans le 3ème chapitre de ce rapport.

Afin de préparer des échantillons dont les caractéristiques électriques peuvent être mesurées, les poudres sont pressées en pastilles qui sont par la suite frittées pour produire des pastilles denses et mécaniquement stables qui, idéalement, ne présentent aucune porosité interconnectée.

I.3. Mise en forme des céramiques pour le frittage

L'étape qui suit la calcination de la poudre est le compactage ou la mise en forme. Le compactage a pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter granulaires de la poudre initiale.

Pour effectuer le frittage, les poudres calcinées doivent mixer avec des gouttes d'une solution aqueuse d'un liant organique appelé polyvinylique (APV) à fin de remédier les défauts ou les fissures présentés dans les pastilles, ce liant sert à augmenter la tenue en crue de la pastille et sa combustion entraînant une certaine porosité[51]. Nous avons employé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui est la plus utilisée, vu que les outils importants, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques ; il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage (figure I.21).



Figure I. 21 :Illustration et image du moule et de la pastilleuse uniaxiale utilisée pour le compactage de la poudre

I.4. Le frittage

Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir une céramique dense à partir d'une poudre préalablement compactée, sans passer par la fusion totale. Il dépend essentiellement de deux paramètres, la température (palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Au cours de ce mécanisme, les grains de la poudre s'agglomèrent, les pores disparaissent, certains grains croissent au détriment d'autres, la surface spécifique diminue par formation de joints de grains[52]. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influe directement sur la composition stœchiométrique une opération d'enrobage des pastilles doit être effectuée.

II . Caractérisations physico-chimiques des matériaux

II.1 . Caractérisation des céramiques par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer les propriétés structurelles d'un matériau. Cette technique peut être utilisée pour informer sur la cristallinité, l'identification des phases et l'orientation des plans. Le principe important de la DRX est la loi de Bragg. Dans cette loi, les atomes sont représentés comme des miroirs. Comme on peut le voir sur la figure I.22, si un rayon X est incident à un angle θ par rapport au plan atomique lorsqu'un faisceau de rayons parallèles tombe sur le matériau, en se basant sur les lois de la réflexion spéculaire, tous les rayons seront réfléchis au même angle [53], [54]. En raison de contraintes géométriques, les rayons qui sont réfléchis par différents

plans atomiques auront traversés des distances différentes lorsque qu'ils atteindront le détecteur. Les rayons entrants étant en phase, si la différence entre les trajets des deux rayons réfléchis est un multiple entier de la longueur d'onde, les rayons réfléchis seront également en phase, ce qui provoque une interférence constructive.

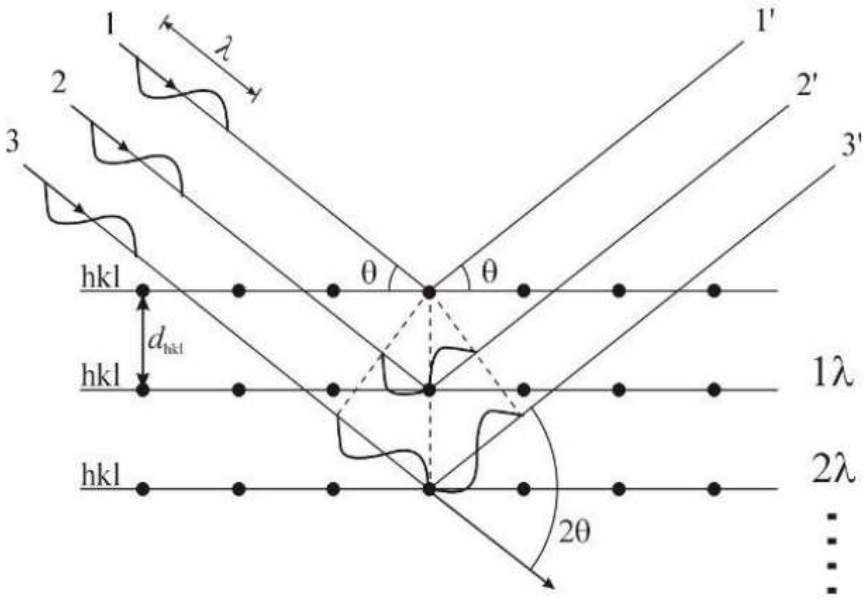


Figure I. 22 :Diffraction des rayons X : La loi de Bragg [53]

La position dans le diagramme de diffraction de chaque pic résultant d'un ensemble donné de plan est déterminée par la loi de Bragg.

$$2dsin\theta = n\lambda \qquad \text{(I.8)}$$

d_{hkl}: distance interréticulaire,

λ : longueur d'onde du rayonnement incident

n est un nombre entier, ɵ angle d'incidence des rayons X

Les plans réticulaires peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl) liés à leur orientation géométrique au sein du cristal.

La technique de DRX est utilisée pour obtenir différents types de données à partir d'un échantillon. Avec cette technique, si le faisceau incident fait un angle ɵ avec la surface de l'échantillon, le détecteur est placé à un angle 2ɵ par rapport au faisceau incident de façon à saisir un faisceau réfléchi. Tandis que l'échantillon est fixé, on fait varier la direction du faisceau

incident et du détecteur, en maintenant l'orientation relative entre les deux objets. Si la condition de Bragg est remplie, il y aura un pic dans l'intensité détectée. Le diagramme de diffraction caractéristique est établi en fonction de l'angle 2ɵ et est comparé à une base de données de diagrammes connus (figure I.23). Le diffractogramme des rayons X (DRX) d'un échantillon de poudre comprend des pics correspondants à toutes les phases cristallines possibles.

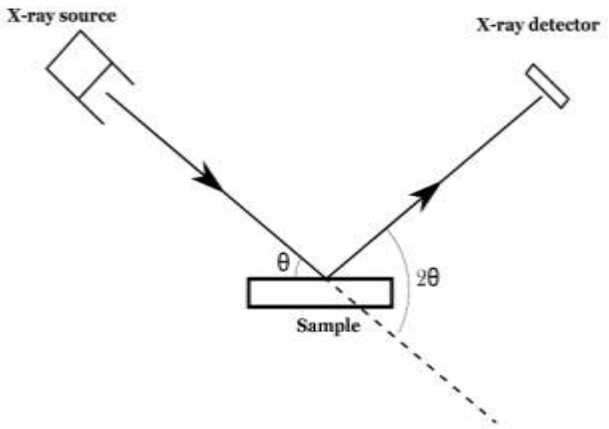


Figure I. 23 :Technique de DRX symétrique ɵ - 2ɵ [53].

II.1.1. Raffinement Rietveld

II.1.1.1 . Affinement structural par ajustement de profil total

La méthode de raffinement des structures cristallines développée par Rietveld (Rietveld, 1969) a été créé à partir des données de diffraction des spectres de neutrons[55]. À l'heure actuelle, c'est l'une des techniques les plus puissantes pour l'analyse structurelle, l'étude de la perfection cristalline, la détermination des paramètres de maille et l'analyse quantitative en diffraction des rayons X sur poudre. Il s'agit d'un ajustement point par point des intensités expérimentales (y_i) de l'ensemble du modèle avec les intensités calculées (y_{ci}) sur la base d'un modèle déterminé de la structure cristalline, des effets optiques de la diffraction, des facteurs instrumentaux et d'autres caractéristiques de l'échantillon [56] .

La formule générale du raffinement par les moindres carrés est donnée par le résidu S_y :

$$S_y = \sum_i (w_i \, (y_i - y_{ci})^2 \qquad (I.9)$$

Avec w_i est un coefficient de pondération statistique attribué à y_{ci} qui est définit par la relation suivante :

$$y_{ci} = S \sum_K L_K \, |F_K| 2\phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \qquad (I.10)$$

Où :

s : est le facteur d'échelle.

K : représente les indices de Miller, h, k, l.

L_K : regroupe les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité.

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$: est la fonction de profil de réflexion.

P_K : est la fonction d'orientation préférée.

A : est un facteur d'absorption.

F_K : est le facteur de structure pour la $K^{ème}$ réflexion de Bragg.

y_{bi} : est l'intensité du fond à la $i^{ème}$ étape.

II.1.1.2 . Critères d'ajustement

En plus du visuel de l'ajustement, il existe plusieurs critères qui permettent de juger la qualité d'un raffinement. Le tableau 1 représente les facteurs R.

Tableau 1.Paramètres de qualité d'ajustement pour les raffinements de Rietveld

Critères d'ajustement	Définition
Modèle R, Rp	$R_p = \sqrt{\frac{\Sigma\lvert yi - yci\rvert}{\Sigma yi}}$
Modèle pondéré R, R_{wp}	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\Sigma wi(yi-yci)^2}{\Sigma wi yi^2}}$
Modèle attendu R,R_{exp}	$R_{exp} = \sqrt{\frac{M-m}{\Sigma w_i {y_i}^2}}$
Qualité d'ajustement, χ^2	$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\Sigma w_i (y_i - y_{ci})^2}{M-m}}$
R_{Bragg}	$R_B = \frac{\Sigma\lvert I_K - I_{CK}\rvert}{\Sigma I_K}$

m : nombre de paramètres raffinables, M = nombre de pas dans le modèle, I_{ck} = intensité calculée de la $K^{ième}$ réflexion de Bragg.

Rwp : Le résidu de profil pondéré

Rp : Le résidu de profil

R_B : Le résidu de Bragg

Rexp : Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques

χ^2 : La qualité de l'ajustement (ou goodness of fit) est définie comme le rapport entre Rwp et Rexp ; une valeur de $\chi^2 = 1$ décrit un ajustement parfait.

Le modèle R et le modèle pondéré R sont basés sur la somme de la différence entre les données observées et calculées à toutes les étapes du modèle ; pour le Rwp, le numérateur est le résidu minimisé dans la formule des moindres carrés.

II.1.1.3 . Raffinement multiphasé

Il est également possible d'utiliser l'affinement de Rietveld pour modéliser plus d'une phase dans un ensemble de données. Pour cela, deux modèles de départ proches ont été obtenus

en exécutant des affinements de phase unique en utilisant les deux phases séparément, puis en exécutant un affinement biphasé avec les deux modèles associés. Les paramètres du réseau et les positions atomiques ont été fixés alors que le fond et les formes des pics ont été affinés. Les paramètres du réseau ont été alors raffinés. Il était parfois nécessaire de les ajuster manuellement avant de les laisser se raffiner librement, en utilisant la sortie graphique pour que les emplacements des pics calculés correspondent aux pics multiplets observés dans les données. Les positions atomiques ont également été raffinées. Les paramètres de déplacement thermique isotrope ont été fixés initialement à 1,5 Å. Après le raffinement de tous les autres paramètres, les coefficients de déplacement thermique ont été raffinés pour le site A, puis le site B de la pérovskite. Si les paramètres de déplacement thermique participaient suffisamment au modèle, c'est-à-dire s'ils amélioraient visuellement ou statistiquement l'ajustement tout en convergeant vers une valeur raisonnable (non négative), ils étaient intégrés au modèle. Il n'a pas été possible d'affiner les paramètres de déplacement thermique anisotrope par des affinements multiphasiques [56].

II.2 . La spectroscopie Raman

II.2.1 . Principe

Les spectroscopies vibrationnelles les plus importantes sont la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge (IR). Le Raman est une méthode non-destructive et la procédure de préparation est très facile comparée à d'autres comme la méthode de la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) où il faut parfois dissoudre l'échantillon avec un solvant adéquat. La spectroscopie Raman consiste à utiliser les différentes énergies des radiations monochromatiques diffusées pour obtenir des informations sur les vibrations moléculaires afin de déterminer la structure, la composition, la coordination et la liaison des molécules de l'échantillon, permettant ainsi des analyses qualitatives et quantitatives des matériaux. Chaque molécule a un spectre unique qui peut être comparé à un ensemble de spectres Raman connus. En réalité, la lumière laser est focalisée sur l'échantillon et elle provoque une vibration moléculaire. Cette forme de vibration entraînera une diffusion de la lumière qui se traduira par un déplacement vers le haut ou vers le bas de l'énergie du photon laser. En revanche, La surface de l'échantillon pour le spectromètre Raman est généralement inférieure à 10 cm^2 avec une épaisseur inférieure à 2.5 cm, placée sur un substrat en verre ou en silicium [57]. Les mesures de la spectroscopie Raman sont données sous forme d'intensité par rapport à la longueur d'onde

des photons diffusés. Cette méthode peut être utilisée pour identifier la forme de la structure cristalline en identifiant les pics d'intensité.

Les diffusions élastique et inélastique sont deux mécanismes de diffusion qui ont lieu lorsqu'une lumière monochromatique frappe une molécule. La diffusion élastique se produit sans changement de l'énergie du photon, alors que la diffusion inélastique se produit avec un changement de l'énergie du photon. Ainsi, trois types de diffusions peuvent être présentés[58] comme indique la figure I.24 :

- Diffusion de Rayleigh : si la lumière diffusée à la même longueur d'onde et la même fréquence que le photon incident, le processus est de nature élastique puisque la perte d'énergie est négligeable.
- Diffusion Raman de Stokes : la molécule reçoit de l'énergie vibratoire à partir des photons incidents et l'énergie des photons diffusés sera inférieure à celle des photons incidents.
- Diffusion Raman anti-Stokes : la molécule perd de l'énergie vibratoire au niveau des photons incidents et l'énergie des photons diffusés sera supérieure à celle des photons incidents.

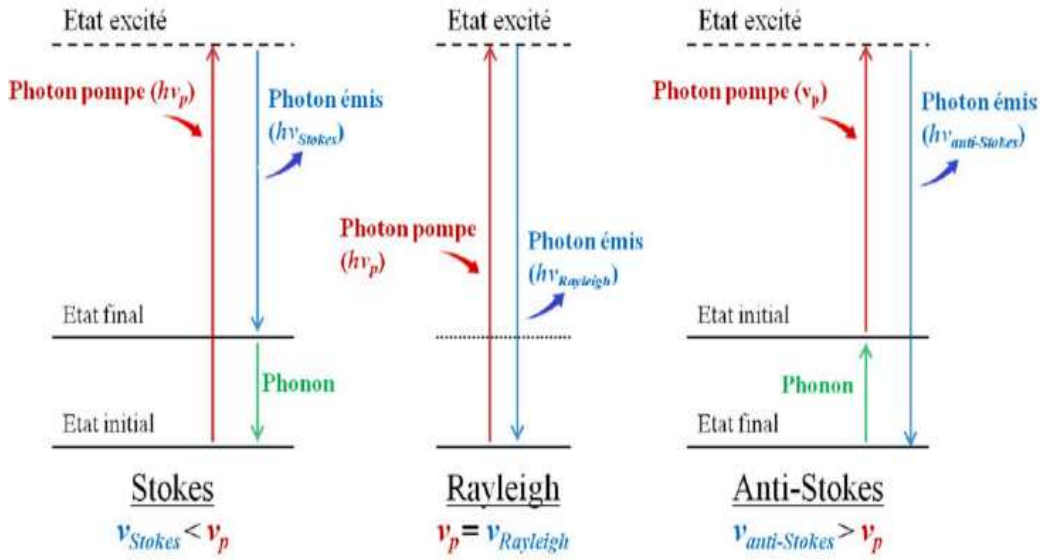


Figure I. 24 :Processus de la diffusion Raman (stokes, anti-stokes et Rayleigh)[59]

La spectroscopie Raman attire de plus en plus l'attention d'un grand nombre de domaines scientifiques en raison de ces utilisations dans la détection chimique, l'imagerie biologique et la caractérisation des matériaux.

Cette technique a de nombreux avantages tels que ; sa capacité à enregistrer des spectres avec une préparation minimale de l'échantillon et un temps minimal pour la collecte des spectres. Il est également compatible avec les échantillons aqueux, biologiques et chimiques. Contrairement, le chauffage de l'échantillon lors de l'utilisation de laser et la fluorescence de l'échantillon peuvent masquer le signal Raman, et ça parmi les inconvénients de la spectroscopie Raman

II.2.2. Appareillage

Les différentes composantes de l'instrument Raman sont présentées dans la figure I.25. Un appareillage moderne comprend maintenant des filtres holographiques pour le rejet de la lumière élastique (ligne laser), un ou plusieurs réseaux pour la dispersion du signal Raman, et un détecteur de type CCD refroidie à l'azote liquide. Les sources laser sont souvent intégrées, mais la lumière provenant de sources d'excitation externes peut également être utilisée. La sélection de la source laser dépend essentiellement de l'importance que l'utilisateur accorde à un temps d'acquisition limité ou à une meilleure résolution spectrale [59].

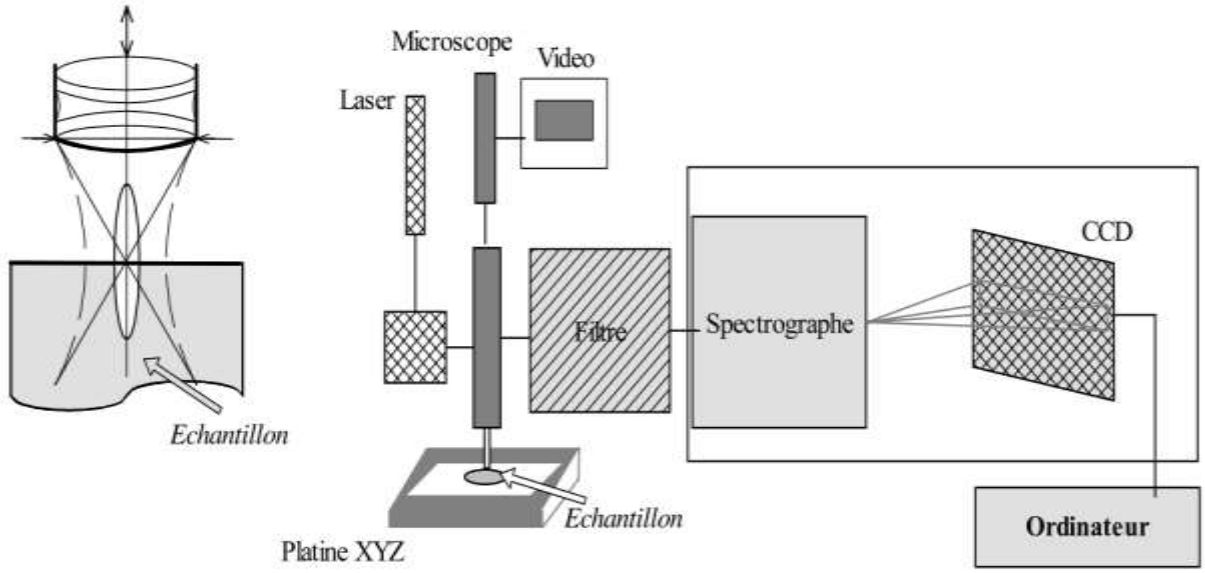


Figure I. 25 :Composantes de l'instrument Raman [60]

Pour nos échantillons, la spectroscopie Raman nous permettrait de déterminer la structure interne (locale) et de voir aussi l'effet du dopage sur cette structure, plus de corréler les pics de vibration détectés à ceux prévus par la théorie des groupes. Elle est utilisée aussi pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X c'est-à-dire la cristallisation des matériaux étudiés. Nos échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman au centre de recherche de

la faculté des sciences Meknès en utilisant spectromètre Raman LabRAM Horiba Jobin Yvon, illustré dans la figure I.26.



Figure I. 26 :Spectromètre LabRAM Horiba Jobin Yvon

II.3 . La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique qui se base sur les vibrations des atomes d'une molécule. C'est la plus informative des techniques pour analyser la minéralogie et la cristallochimie d'un échantillon en attribuant les liaisons chimiques formées à des bandes d'absorption. Pour cette méthode, l'analyse peut être effectuée sur des gaz, des liquides et des solides. Elle permet ainsi de prévoir la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques.

Son principe de fonctionnement repose sur l'envoi d'un rayonnement infrarouge sur l'échantillon avec l'utilisation d'un solvant de référence. Une certaine partie du rayonnement sera absorbée par l'échantillon et d'autres le traverse ou sont transmises. Un modèle mathématique (fonction de transformation de Fourier) est employé pour transformer les données en spectre[57].

La figure I.27 illustre le schéma des composants d'un spectrophotomètre IRTF simple. Le détecteur des spectromètres IRTF surveille en permanence toute la gamme de nombres d'onde du rayonnement émis par la source IR. Un ordinateur est nécessaire pour transformer ces informations en un spectre d'absorption. Les spectromètres IRTF sont des appareils à faisceau unique ou à double faisceau donnant un spectre de transmittance. La majorité des systèmes

effectuent une multiplication de la valeur de transmittance par 100, pour avoir le pourcentage de transmittance (T). La spectroscopie IRTF était à ce jour principalement utilisée dans la région de l'infrarouge moyen (IRM) (4000-300 cm^{-1}) où des modes vibrationnels fondamentaux apparaissent. La technique des disques pressés est la plus utilisée pour les études dans cette région [61].

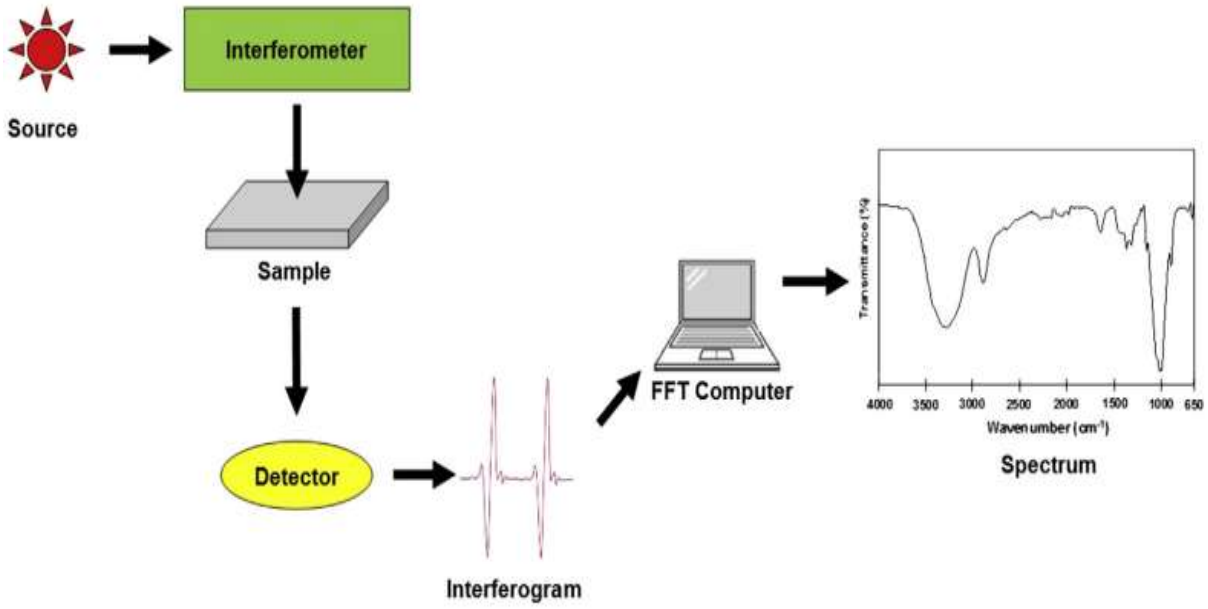


Figure I. 27 :Composant de base du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier[62]**.**

Pour nos échantillons, la caractérisation a été faite à la cite d'innovation à la présidence de l'université sidi Mohamed Ben Abdellah. L'image de l'appareil IRTF utilisé pour l'analyse de nos échantillons est illustré dans la figure ci-dessous (figure I.28).



Figure I. 28 :Appareil d'IRTF au centre de curie Fès

II.4 . La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil de grossissement puissant qui permet d'obtenir des informations sur la morphologie et la surface de l'échantillon solide. Son principe est basé sur le fait qu'un faisceau d'électrons puissants est transmis à l'échantillon, ce qui provoque la libération d'électrons secondaires. Les électrons sont ensuite rassemblés par un détecteur, puis analysés pour former une image (figure I.29) [57].

Par ailleurs, les MEB nécessitent une alimentation électrique permanente, un système de vide et de refroidissement, un espace sans vibrations et doivent être installés dans un endroit qui isole l'instrument des champs magnétiques et électriques. En effet, L'interaction entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon est définie par la vitesse d'accélération des électrons incidents, qui contiennent une grande quantité d'énergie cinétique avant de cibler l'échantillon. Au contact des électrons incidents avec l'échantillon, des électrons énergétiques sont libérés de la surface de l'échantillon. Les images diffusées par l'interaction donnent des informations sur la distribution de taille des grains, la forme, la composition et le type de porosité existant dans la céramique.

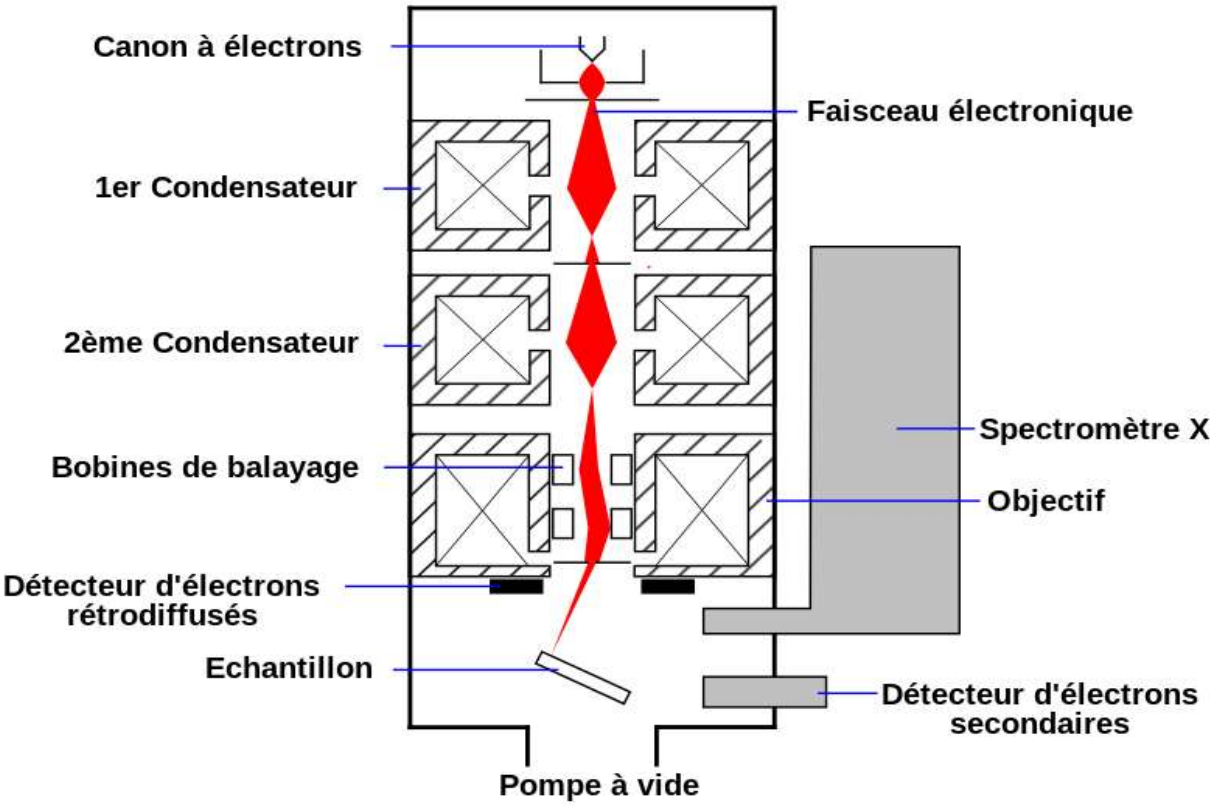


Figure I. 29 :Les composants d'un dispositif MEB pour l'agrandissement de la surface des membranes.

Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage est analogue à un microscope optique, mais il fait intervenir des électrons au lieu de la lumière. Elle se caractérise par son large champ d'applications, l'imagerie tridimensionnelle et topographique et les nombreuses informations obtenues à partir de différents détecteurs, elle est facile à utiliser avec une formation adéquate et les avancées de la technologie informatique et des logiciels associés rendent leur exploitation conviviale. De plus, les évolutions technologiques des MEB actuels rendent possible la génération de données sous forme numérique. A l'opposé, Les appareils de MEB sont coûteux, de grande taille et doivent être installés dans une zone dépourvue de tout risque électrique, magnétique ou de contamination[63]

Au Centre Universitaire Régional d'Interface (CURI) de l'USMBA, nous avons réalisées les micrographies de nos échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle JSM-IT500HR. Cet appareillage est présenté dans l'image de la figure I.30.



Figure I. 30 :Image de la Microscopie électronique à balayage

II.5 . Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique très précise de spectroscopie moléculaire qui consiste à utiliser la lumière ultraviolette et visible dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm. En effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. Elle a été utilisée de plusieurs façons pour effectuer des analyses qualitatives et quantitatives. Cette approche spectroscopique est déterminée par les propriétés d'absorption, de diffusion, de diffraction, de réfraction et de réflexion de l'échantillon étudié.

Un spectre UV-Visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (en nm). Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible (figure I.31) [64]. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λmax), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξmax).

Les domaines de longueurs d'ondes considérés sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 190 et 400 nm pour les spectrométries utilisée dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique.

Lorsqu'on envoie un rayonnement lumineux, cette lumière entre en interaction avec la molécule, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité.

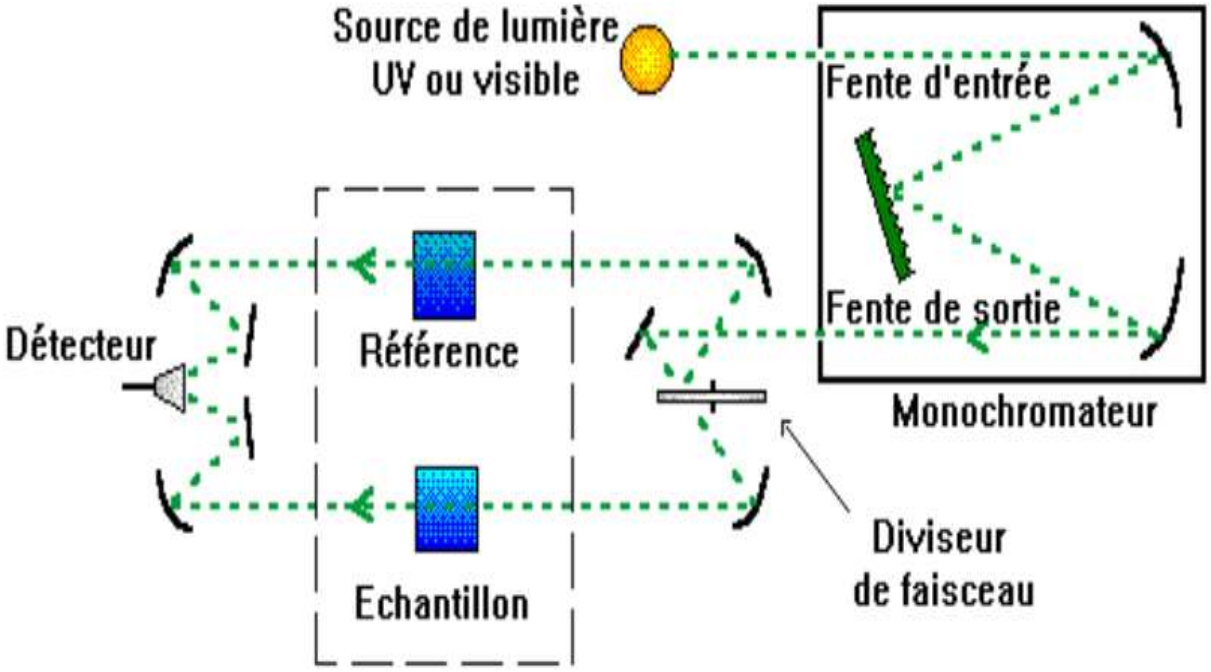


Figure I. 31 :Schéma général d'un spectrophotomètre à double faisceaux

II.5.1. Loi de Beer Lambert

Quand une lumière monochromatique d'une intensité particulière I_0 passe à travers un échantillon, une partie de la lumière est absorbée et une autre est transmise avec une intensité (figure I.32). La transmittance de la lumière à travers l'échantillon, T, est définie comme le rapport des intensités de la lumière incidente et transmise $T = I/I_0$. En règle générale, la transmittance est affichée en pourcentage de transmittance, % T, où % T = 100 T.

Plus généralement, on pense à la capacité d'un échantillon à absorber la lumière, plutôt qu'à la transmettre [65]. On peut donc établir l'absorbance A comme suit

$$A = \log\left({}^{I_0}/_{I}\right) = \log({}^{1}/_{T}) = -\log T \qquad (\text{I. } 11)$$

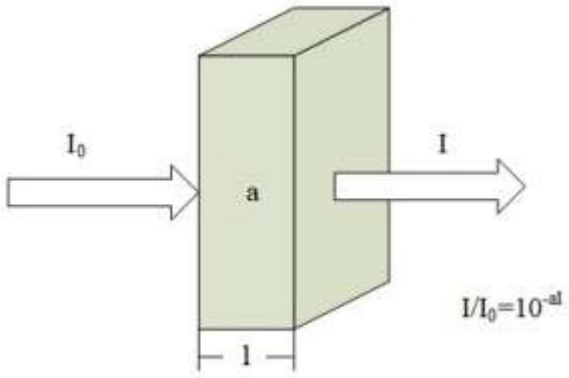


Figure I. 32 :Schéma de la loi de Lambert-Beer[66]

La loi de Lambert-Beer est exprimée mathématiquement de la manière suivante

$$A = log\left({}^{1}/_{T}\right) = kal \qquad \text{(I.12)}$$

k est le coefficient d'absorption molaire lié à la nature de la substance absorbante et à la longueur d'onde λ de la lumière incidente ; a est la concentration de la substance absorbante en mol/L et l, est l'épaisseur de la couche absorbante en cm.

Au Laboratoire LASMAR, FSM-Meknès, Les mesures des spectres de la réflectance en fonction de la longueur d'onde ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-570 à double faisceau, équipé d'une sphère d'intégration (figure I.33). Ce dispositif couvre la gamme spectrale UV, visible et proche infrarouge (UV-VIS-PIR). L'utilisation de la sphère d'intégration permet l'analyse de l'ensemble du rayonnement réfléchi.



Figure I. 33 :Spectromètre JASCO V-570 (Laboratoire LASMAR, Faculté des Sciences Meknès (F.S.M))

II.6 . Mesures diélectriques

Le mot "propriétés diélectriques" se réfère de manière générale à la réponse de la charge liée, qui se déplace uniquement dans le domaine linéaire de la molécule, à une force électrique appliquée. Les mesures diélectriques sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, y compris la constante diélectrique relative (ε' partie réelle de la constante diélectrique complexe), le facteur de perte diélectrique relatif (ε″ partie imaginaire de la constante diélectrique complexe), la tangente de perte diélectrique tanδ, l'impédance équivalente, etc. La constante ε′ correspond à la nature de la polarisation des molécules d'un matériau, ε″ décrit la capacité des molécules à la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique. Tanδ traduit la capacité des matériaux à absorber l'énergie électromagnétique et à la transformer en énergie thermique à une température et une puissance données.

II.6.1 .Détermination de ε’ et tanδ

Un matériau diélectrique parfait se traduirait par un condensateur exempt de contributions de conduction aux pertes diélectriques une fois qu'il est introduit dans un circuit électrique. Le modèle simple de condensateur à plaques parallèles est adéquat pour une description avec une géométrie plate du matériau diélectrique et représente la relation adéquate

de la capacité obtenue C avec la géométrie de l'échantillon (A pour la surface et d pour l'épaisseur) ainsi que la permittivité relative ε_r du diélectrique considéré.

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 A/d \quad \text{(I.13)}$$

D'où l'on déduit la constante diélectrique :

$$\varepsilon_r = C.d/\varepsilon_0 . A \quad \text{(I.14)}$$

ε_0 : constante diélectrique absolue du vide avec $\varepsilon_0 = 1/36\pi 10^9$ (F/m).

Hormis le cas idéal, les fuites résistives et l'adsorption diélectrique aboutissent également à une augmentation de la partie imaginaire. Le facteur de perte, ou perte diélectrique, tan δ qui en résulte est le quotient de la partie imaginaire ε''_r et de la partie réelle de la permittivité ε'_r

$$tan\,\delta = \varepsilon''_r/\varepsilon'_r \quad \text{(I.15)}$$

Dans cette thèse, les mesures de la constante diélectrique et des pertes diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance de précision Agilent 4284A du laboratoire LSSC de la FST Fès (figure I.34), les fréquences mesurées allant de 1 KHz à 2 MHz. Nous faisons des mesures sur des échantillons de12 mm de diamètre, et elles sont faites dans un four lié à un thermocouple qui affiche la température pour chaque valeur de capacité et de perte diélectrique).

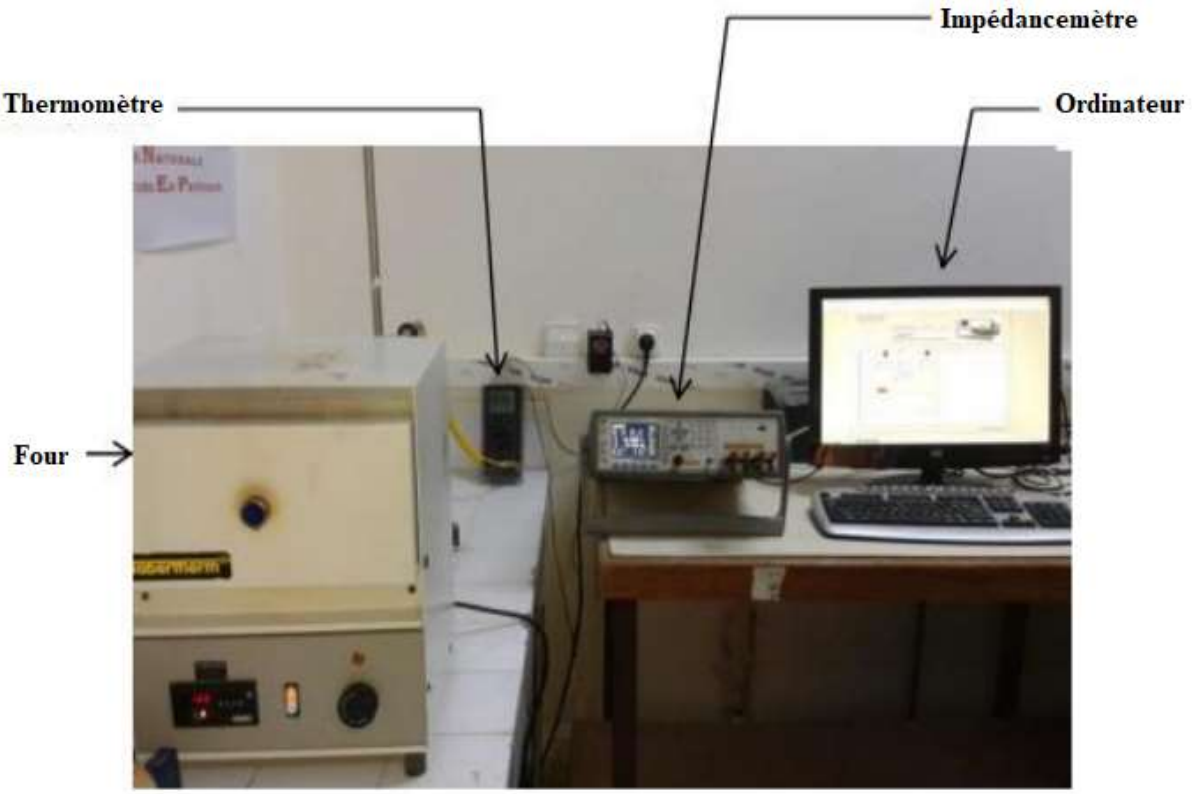


Figure I. 34 :Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique(LSSC)

II.6.2. Relaxation diélectrique

La relaxation est un phénomène très important pour comprendre la dépendance en fréquence des propriétés électriques des matériaux. Physiquement, c'est L'ensemble des phénomènes qui se produisent spontanément lorsque l'équilibre d'un système physique a été rompu et par lesquels le système revient progressivement à l'état d'équilibre. Pour les matériaux ferroélectriques, les mécanismes de relaxation diélectrique sont très sensibles à des facteurs tels que la température, le champ électrique, la substitution ionique, les défauts structurels, etc.

II.6.3. Types de relaxation diélectrique

II.6.3.1 . Relaxation du type Debye

Dès le début du 20ème siècle, Debye a montré que tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux. Pour cela, il a proposé un modèle pour la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence comme le montre l'expression suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \qquad (I.16)$$

Où τ est le temps de relaxation, ε_s est la permittivité diélectrique aux très basses fréquences et ε_∞, la permittivité diélectrique aux hautes fréquences, ω est la pulsation.

Ce modèle a été le premier proposé pour évaluer la relaxation diélectrique. Pourtant, les résultats expérimentaux dans les matériaux diélectriques polaires ont prouvé que des modifications de ce modèle simple sont nécessaires. Cole-Cole a démontré un modèle [67] qui introduit une correction en considérant une fonction pour la distribution du temps de relaxation

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^a} \qquad (I.17)$$

Où $0<\alpha\leq 1$ indique la déformation de l'arc de demi-cercle dans le tracé de Cole-Cole, c'est-à-dire l'angle entre l'axe ε' et le centre de l'arc de demi-cercle.

Le modèle de Debye dans une représentation du type Cole-Cole est un demi-cercle de diamètre ε_{BF}-ε_{HF} et de centre situé à $1/2(\varepsilon_{BF}+\varepsilon_{HF})$ sur l'axe des ε'. Le maximum des pertes diélectriques est égal au rayon et intervient pour une fréquence égale à $1/(2\pi\tau)$.

II.6.3.2 . Relaxation de type Maxwell-Wagner

C'est le cas de la polarisation interfaciale qui intervient lorsqu'une couche de forte impédance apparaît entre deux diélectriques. Le modèle de Maxwell-Wagner a montré que cette association de deux matériaux de permittivité et de conductivité différentes induit inévitablement une relaxation du type Debye. (Aussi appelé fonctionnement de double capacité), il est décrit d'un point de vu physique dans la figure I.35.

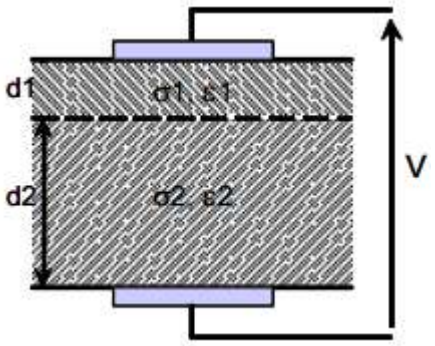


Figure I. 35 :Présentation du modèle de Maxwell-Wagner

Ce modèle physique peut être traduit en un modèle électrique comme le montre la figure I.36. Il est constitué de deux impédances en série, chacune étant constituée d'un condensateur en parallèle avec une conductance. La capacité C_i et la conductance Gi peuvent être exprimées en fonction des paramètres physiques $C_i=\varepsilon_i.\varepsilon_0$. S/di et Gi = σi/di avec ε_0 la permittivité du vide, S la surface de la capacité, ε_i la permittivité, σ_i la conductivité et di l'épaisseur.

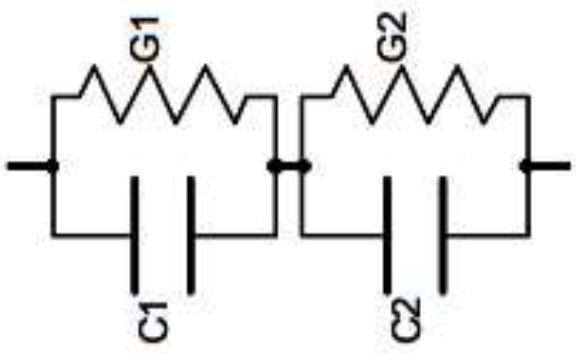


Figure I. 36 :Présentation du modèle de Maxwell-Wagner d'un point de vu électrique

II.6.4. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (SI) nous permet d'isoler et de distinguer les différentes contributions à la réponse électrique d'une céramique des limites de grain et des effets d'électrode. Les spectres d'impédance sont réalisés en exerçant une tension alternative sur une large gamme de fréquences et en mesurant l'amplitude de l'impédance et le déphasage entre la tension appliquée et le courant électrique. La figure I.37 représente la dépendance en fréquence de l'impédance d'une résistance pure, d'un condensateur pur et d'une inductance pure : une résistance ne dépend pas de la fréquence, l'impédance d'un condensateur est inversement proportionnelle à la fréquence et celle d'une inductance est directement proportionnelle à la fréquence [68].

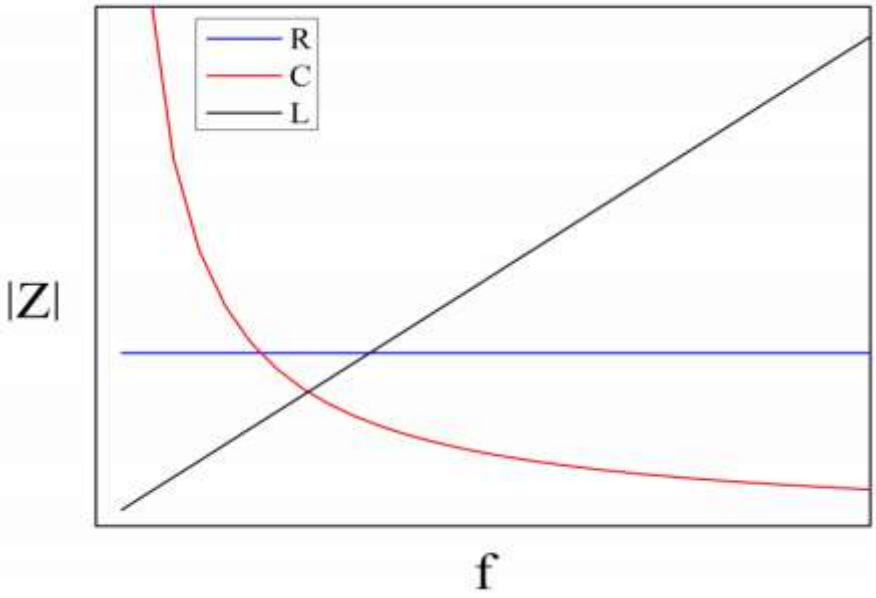


Figure I. 37 :Grandeur de l'impédance en fonction de la fréquence pour une résistance (R), un condensateur (C) et une inductance (L).

La spectroscopie d'impédance permet donc une caractérisation détaillée des propriétés électriques d'une céramique en fonction de la fréquence.

Les réponses des matériaux capacitifs en présence d'un courant alternatif doivent donc être examinées. La réflexion est basée sur des mesures de petits signaux où la relation courant/tension décrit une relation linéaire. Dans le cas de petits signaux, la réponse linéaire présente un déphasage particulier (figure I.38) [69].

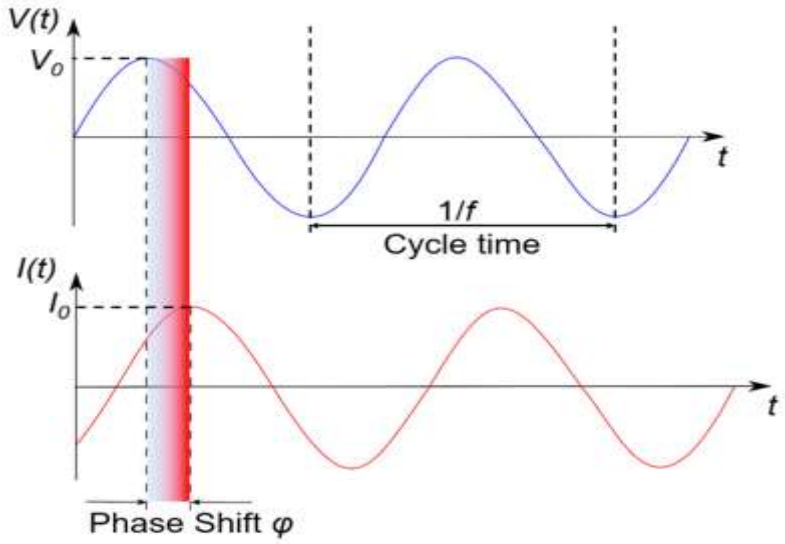


Figure I. 38 :Représentation schématique du déphasage φ entre le signal de tension d'entrée sinusoïdal dépendant du temps et la réponse du courant dépendant du temps

Dans un échantillon céramique, il est possible de modéliser chaque région électroactive comme un "circuit RC parallèle " composé d'une résistance et d'un condensateur branchés en parallèle. L'impédance totale d'un seul circuit RC se présente comme indiqué dans l'équation suivante :

$$Z^*(\omega) = Z_{re} + iZ_{im} \quad \text{(I.18)}$$

$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - iR\frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \quad \text{(I. 19)}$$

Z_{re} désigne la partie réelle, et Z_{im} la partie imaginaire de l'impédance. Z_{re} est fréquemment tracé en fonction du négatif de la partie imaginaire Z_{im}. Cette forme de représentation est appelée tracé de Nyquist. Un module RC se transforme en un demi-cercle comme le montre la figure I.39 [69].

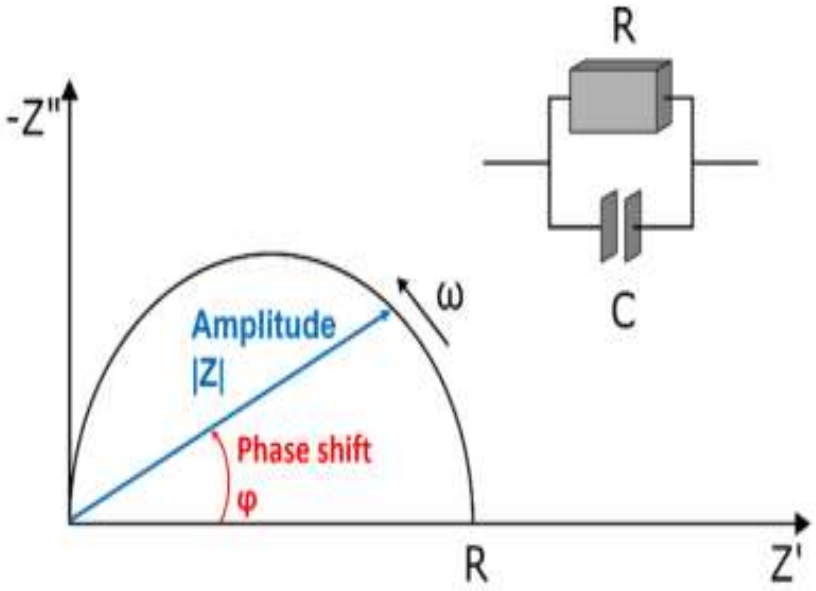


Figure I. 39 :Spectre d'impédance d'un seul élément RC avec Z′ comme partie réelle et -Z″ comme partie imaginaire dans la représentation de Nyquist.

II.7 . Module électrique et énergie d'activation

Une autre approche pour déterminer les caractéristiques électriques des céramiques est le module électrique complexe M*. Il est défini par l'inverse de la permittivité relative complexe $\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega)-\varepsilon''(\omega)$ en fonction de la fréquence angulaire ω où ε′ est la permittivité réelle et ε″ représente la permittivité imaginaire. M* est exprimé par l'équation I.20 :[70][71]

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2} - i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad \text{(I. 20)}$$

Avec une partie réelle M′ et une partie imaginaire M″. Lorsque le déplacement électrique reste constant, le module électrique représente à la relaxation du champ électrique dans les matériaux. L'impédance complexe mesurée Z* est convertie en module complexe M* selon l'équation suivante[72] :

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = i\omega C_0 (Z' - iZ'') = M' + iM'' \quad (I.21)$$

Avec $M' = \omega C_0 Z''$ et $M'' = \omega C_0 Z'$

$C_0 = \varepsilon_0 A / d$ est la capacité du vide, ε_0 est la permittivité de vide (8.854 10−12 F/m), d est l'épaisseur de l'échantillon, A est la surface de la section transversale de l'électrode déposée sur l'échantillon, et ω est la fréquence angulaire.

La variation de la conductivité électrique σ_{ac} en fonction de la température est basée sur l'équation d'Arrhenius, définie comme suit :

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 exp^{(\frac{-Ea}{K_B T})} \quad (I.22)$$

σ_0 est le facteur pré-exponentiel, T est la température, K_B est la constante de Boltzmann k_B = 1.38065×10^{-23} J/K ou 8.6173 x 10^{-5} eV/K) et Ea est l'énergie d'activation qui est calculée en traçant le graphique entre le log σ_{ac} et 10^3/T et en évaluant la pente de la ligne droite de la courbe de la conductivité, en utilisant la relation suivante [73], [74]:

$$Ea = (2.303 * 1000 * m.K_B)/e \quad (I.23)$$

Ou m est la valeur de la pente et e est la charge de l'électron.

II.8 . Caractérisations magnétiques

La magnétisation maximale possible pour les ferromagnétiques est appelée magnétisation de saturation, et elle apparaît dans un champ magnétique externe lorsque tous les dipôles magnétiques sont alignés. La figure I.40 montre une courbe d'aimantation typique pour des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques montrant les positions caractéristiques sur la courbe associée à l'aimantation à saturation (Ms, aimantation induite maximale), l'aimantation rémanente (Mr, aimantation induite restant après la suppression d'un champ appliqué), et la coercivité (H, l'intensité d'un champ coercitif externe nécessaire pour forcer l'aimantation à zéro) [75].

Dans ce même schéma, et contrairement à l'hystérésis notée dans le cas des matériaux ferromagnétiques (boucle rouge), la réponse des matériaux superparamagnétiques à un champ externe suit également une courbe sigmoïde mais ne présente aucune hystérésis (ligne verte). On peut également voir sur le schéma la réponse des nanoparticules paramagnétiques (ligne bleue) et diamagnétiques (ligne noire) [76].

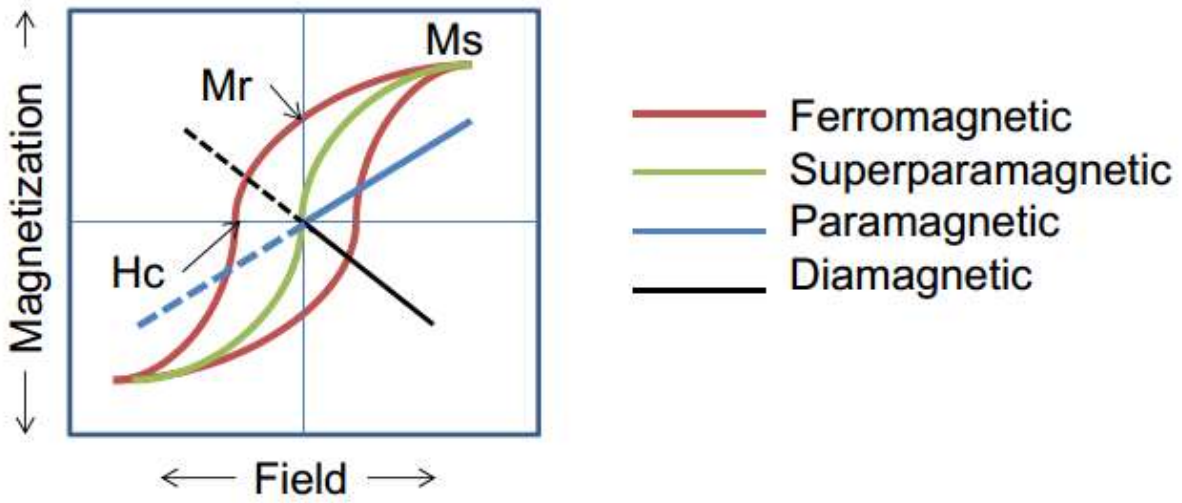


Figure I. 40 :Comportement magnétique sous l'influence d'un champ appliqué. L'axe X est le champ appliqué (Oe), et l'axe Y est la magnétisation de l'échantillon en fonction de l'exposition au champ (emu/g)[76]

Le modèle Ms représenté sur la figure .40 dépend de la température et est maximal à 0 K au moment où les vibrations thermiques (et donc la répartition aléatoire des moments alignés) sont diminuées.

Au-dessus de la température connue sous le nom de température de blocage (T_B), les nanoparticules ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent un caractère superparamagnétique qui se traduit par des changements aléatoires rapides de l'aimantation des nanoparticules conduisant à un moment magnétique égal à zéro. La valeur de T_B, correspondant à la frontière énergétique, est en fonction du temps de mesure caractéristique, dont la valeur peut varier de 100 à 10^{-8} s. Le comportement magnétique résulte de la différence relative entre le temps de mesure et le temps de relaxation [77] .

Si la mesure est supérieure au temps de relaxation, les nanoparticules sont dites en régime superparagmagnétique. En revanche, si la mesure est inférieure au temps de relaxation, les nanoparticules sont en régime "bloqué" (ferromagnétique). Expérimentalement, la valeur de T_B

correspond typiquement au "point de fusion" des courbes d'aimantation refroidie par le champ nul (zero-field cooled) (ZFC) et refroidie par le champ (field-cooled) (FC). Pour les mesures ZFC, un échantillon est d'abord refroidi à basse température en l'absence de champ externe. À cette étape, un petit champ externe est appliqué et la température est progressivement augmentée afin de mesurer la magnétisation de l'échantillon en fonction de la température.

Dans les mesures FC, le même processus est utilisé, mais le refroidissement de l'échantillon se fait en présence d'un champ externe (~50 Oe) et le même champ externe est appliqué lorsque la température augmente. Comme le montre la figure I.41, le point où les deux courbes se rejoignent est la température d'irréversibilité T_{irr}, et le maximum sur la courbe ZFC est la température de blocage T_B [77][76].

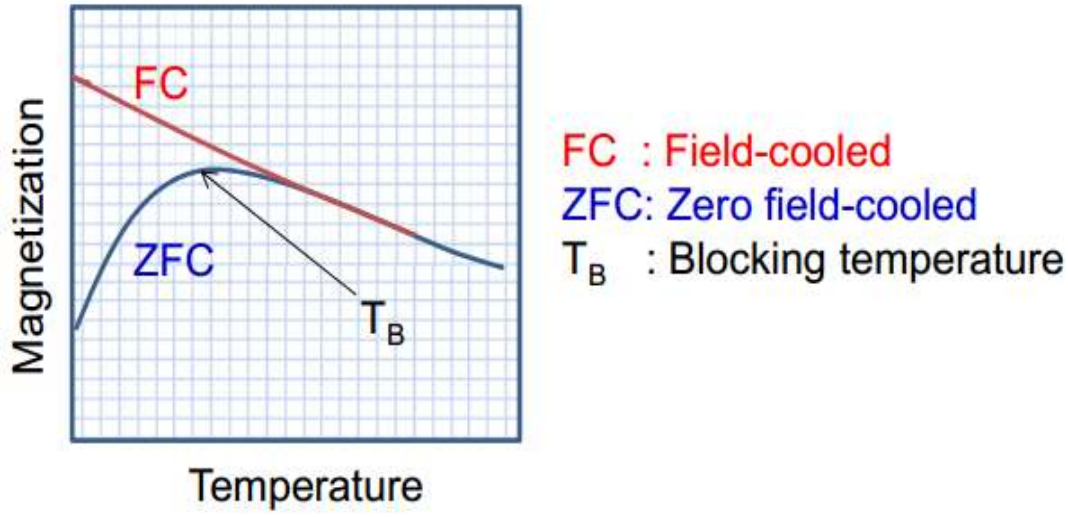


Figure I. 41 :Approche expérimentale pour l'estimation de la température de blocage des nanoparticules magnétiques

.

La mesure de T_B peut également être calculée à partir de l'équation ci-dessous, si les grandeurs de l'anisotropie magnétique et de la structure des matériaux sont connues, et les particules ont une structure de domaine magnétique unique.

$$T_B = KV/25K_B = K(4\pi r_0^3/3)/25K_B \qquad (I.24)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, K est une constante d'anisotropie, et V est le volume d'un échantillon.

Le degré de magnétisation du matériau est caractérisé par la quantité physique appelée magnétisation M [78]. Pour un petit champ externe H, la magnétisation M du matériau à l'intérieur de la magnétisation interne M_0 peut être exprimée comme suit :

$$M = M_0 + \chi \mathrm{mH} \qquad (I.25)$$

D'où le coefficient de proportionnalité χ_m est appelé la susceptibilité magnétique

Pour notre travail, nous avons fait la caractérisation de nos échantillons au laboratoire LPMAT à la Faculté des Sciences Ain Chock, Université Hassan II Casablanca en appliquant un champ de 576 Oe.

II.9 . Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'abord de présenter le contexte de ce travail de thèse. Dans la première partie, nous avons présenté des généralités sur les matériaux multiferroïques ; leurs types et leurs applications dans divers domaines. Dans la deuxième partie, nous avons montré les différentes méthodes de préparation des matériaux et les principes des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux étudiés dans cette thèse, notamment les propriétés structurales diélectriques optiques et électriques.

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des matériaux PFxZT, PZTFx, PZTCx, PCxZT.

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé nos échantillons par la méthode sol gel. Le procédé de cette voie s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, ainsi il assure une qualité chimique pure, et un contrôle de la stœchiométrie et de l'homogénéité chimique. Nous nous intéressons dans le présent chapitre à élaborer le matériau ferroélectrique $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ (PZT) pur et dopé au cuivre et au fer dans le site A et /ou dans le site B selon les formules $Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ (PCxZT), $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$ (PZTCx), $Pb_{1-x}Fe_x\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PFxZT), et $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_xO_{3-x}$ (PZTFx) avec différentes concentrations de dopants ($0 \leq x \leq 0.20$). Après, nous détaillerons les résultats des caractérisations des échantillons afin d'étudier leurs propriétés structurales et diélectriques ainsi que l'effet des dopants sur les propriétés du matériau PZT. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman sont utilisées pour étudier la pureté de la phase pérovskite. La microscopie électronique à balayage permet de nous renseigner sur le changement de la morphologie et la forme des grains en fonction du taux des dopants. Pour confirmer la cristallisation de la phase, nous avons effectué l'affinement Rietveld en utilisant le logiciel Full Prof. Ensuite, nous présenterons l'étude des mesures diélectriques ; variation de la constante diélectrique en fonction de la température, sous différentes fréquences de mesures et la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence sous différentes températures. A la fin, nous étudierons les propriétés électriques.

II . Méthode de préparation des céramiques $Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PCxZT), $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$ (PZTCx),$Pb_{1-x}Fe_x\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$ (PFxZT), et $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_x\ O_{3-x}$ (PZTFx):

II.1 . Synthèse des poudres PCxZT, PZTCx, PFxZT et PZTFx :

Nous avons préparé nos échantillons par la voie sol-gel en utilisant, comme précurseurs de départ l'acétate de plomb $[Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O]$, l'acétate de zirconium $[Zr\ (CH_3COO)_4]$, l'alcoxyde de titane $[Ti\ (OCH\ (CH_3)_2)_4]$, l'acétate de cuivre $[Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O]$ et l'acétate de fer $Fe\ (CH_3CO_2)_2$, et comme solvants nous avons utilisé l'acide acétique (CH_3CO_2H), l'acide lactique ($CH_3CH(OH)CO_2H$) et l'eau distillée. Le tableau 2 présente la pureté et le fournisseur des différents précurseurs utilisés pour la synthèse des matériaux PCxZT, PZTCx, PFxZT, PZTFx. Les poudres synthétisées ont été mélangées de façon stœchiométrique selon les formules $Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})\ O_3$, (PCxZT), $Pb\ (Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$ (PZTCx), $Pb_{1-x}Fe_x$

$(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, (PFxZT), et Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_x\ O_{3-x}$, (PZTFx), avec **x** = 0. 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20.

Tableau 2 :Précurseurs utilisés pour l'élaboration des poudres PCxZT, PZTCx,PFxZT, PZTFx

Précurseur	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire	Fournisseur
Acétate de plomb	$Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$	99%	379.34g/mol	BDH Chemicals L/D
Acétate de zirconium	$Zr\ (CH_3COO)_4$	99%	243.33g/mol	Sigma Alderich
Alcoxyde de titane	$Ti\ (OCH\ (CH_3)_2)_4$	98%	284.21g/mol	Sigma Alderich
Acétate de cuivre	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$	98%	199.65g/mol	Loba Chemie
Acétate de fer	$Fe\ (CH_3CO_2)_2$	95%	173.93g/mol	Sigma Alderich

Les différentes étapes de préparation sont schématisées dans l'organigramme de la figure II.1

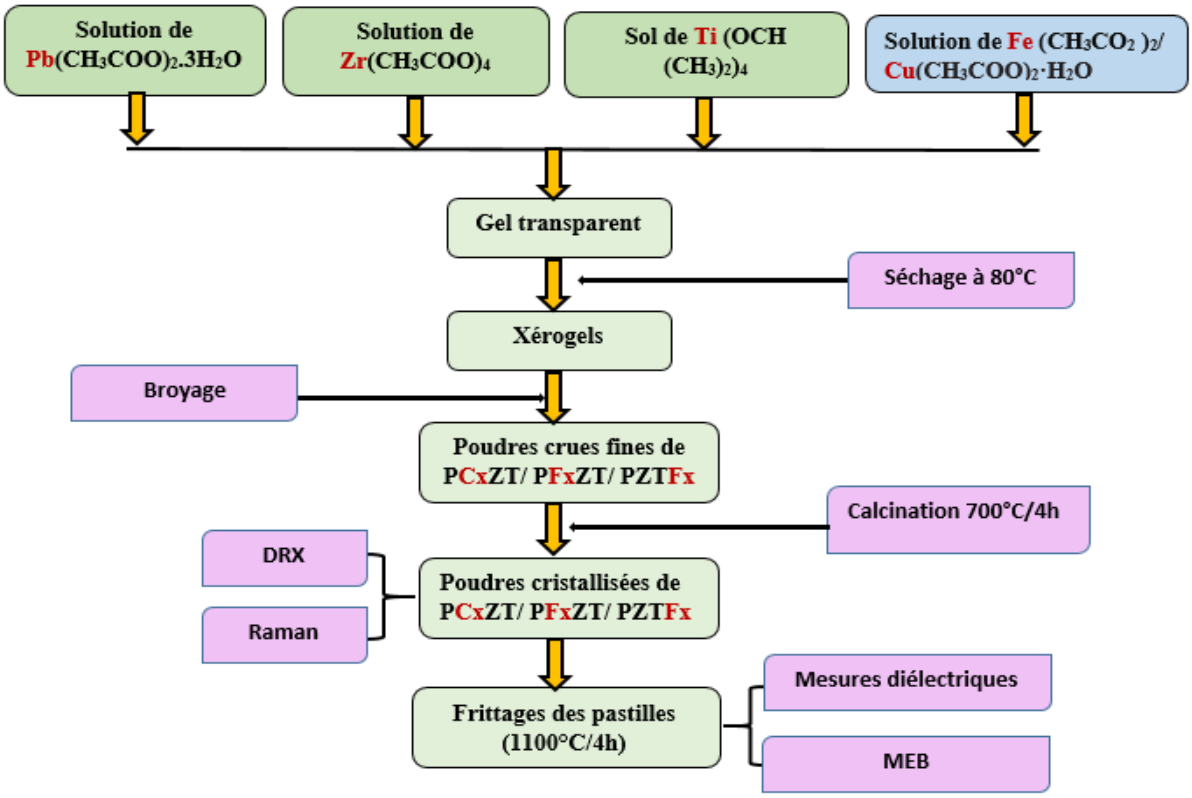


Figure II. 1 :Etapes de la synthèse des céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT, PZTFx par voie sol-gel.

La première étape consiste à préparer une solution colloïdale d'alcoxyde de titane. Une solution aqueuse d'acide lactique est mise sous agitation à 80 °C pendant quelques minutes. Puis, l'alcoxyde de titane est ajouté au mélange avec soin et rapidité, pour éviter autant que possible l'hydrolyse de l'alcoxyde. L'introduction de l'alcoxyde de titane dans la solution d'acide lactique sous agitation à 80°C donne immédiatement un précipité blanc laiteux et par la suite le mélange obtenu soumis à une agitation continue, transite progressivement d'une solution laiteuse à un sol entièrement transparent. Le sol obtenu est ajusté avec l'eau distillée à une concentration de1mol/l.

La deuxième étape comporte la préparation de :

- 100 ml de la solution d'acétate de plomb qui nécessite 37.93g d'acétate de plomb mélangé avec de l'eau distillée et quelques gouttes d'acide acétique permettant de dissoudre totalement les poudres d'acétates de plomb. Le mélange est soumis à une agitation pendant 1h et 40°C de température afin d'obtenir une solution d'acétate de plomb transparente. La solution obtenue est ajustée à 1 mol/L en Pb par ajout d'eau distillée.
- 100 ml de la solution d'acétate de zirconium nécessitant 24.33 g d'acétate de zirconium. La solution obtenue est ajustée à 1 mol/L en Zr par ajout d'eau distillée.
- 100 ml de la solution d'acétate de fer nécessitant 17.39 g d'acétate de fer. La solution obtenue est ajustée à 1 mol/L en Fe par ajout d'eau distillée.
- 100 ml de la solution d'acétate de cuivre nécessite 4.99g et la solution obtenue est ajustée à 0.25mol/L en Cu par ajout d'eau distillée.

Les solutions préparées sont mélangées en quantités stœchiométriques selon les formules générales $Pb_{1-x}Cu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PCxZT), $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Cu_xO_{3-x}$ (PZTCx),$Pb_{1-x}Fe_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PFxZT), et Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Fe_x\ O_{3-x}$ (PZTFx) avec les valeurs de x = 0. 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20, les solutions sont mises sous agitation pendant 1h afin d'assurer l'homogénéité de la solution finale conduisant à la formation d'un gel qui est séché à l'étuve et qui permet d'obtenir un xérogel. Ce dernier est broyé dans un mortier en agate pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité.

II.2 . Etape de calcination

Pour obtenir la phase pérovskite pure, une étape de calcination est nécessaire. Pour cela, les poudres crues obtenues sont placées dans des creusets en alumine et mises dans un four à

700°C pendant 4 heures avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min selon le cycle thermique adopté au laboratoire LSSC (figure II.2). Ce cycle se compose de deux paliers ; le premier à 400°C pendant une heure correspond à l'élimination des éléments organiques, et le deuxième à 700°C pendant 4 heures est nécessaire pour l'obtention de la cristallisation complète de la phase.

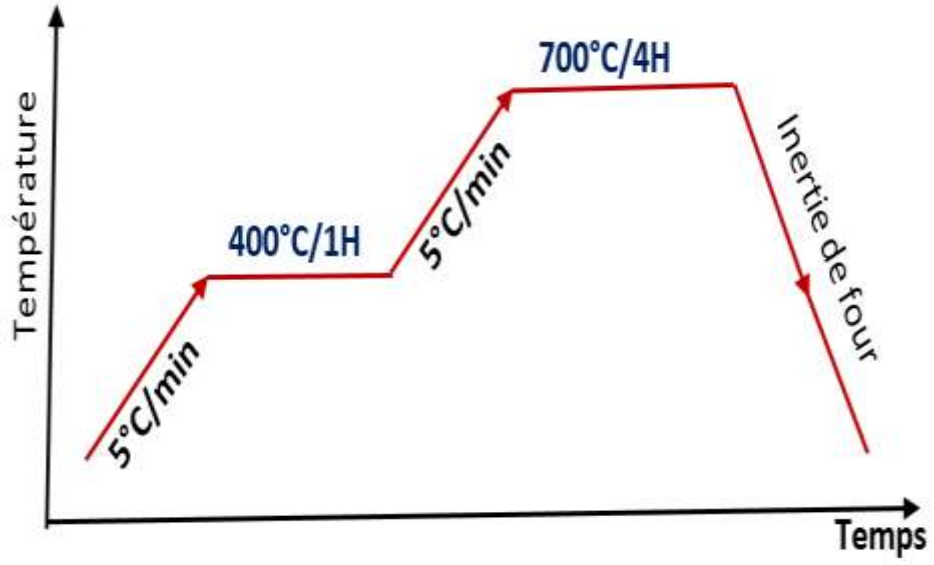


Figure II. 2 :Cycle de calcination des poudres PCxZT, PZTCx,PFxZT, PZTFx

II.3 . La mise en forme et le frittage

Après l'élaboration des matériaux sous forme des poudres de petits grains, et pour les obtenir sous forme des céramiques massives, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage.

II.3.1. Mise en forme des pastilles

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant l'étape de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Les poudres calcinées de PCxZT, PZTCx, PFxZT et PZTFx ont été mélangées en premier avec de l'eau distillée et un liant organique nommé alcool polyvinylique (APV) qui a pour rôle de consolider l'indolence d'assurer la tenue mécanique de la pastille crue lors de pressage. Le mélange obtenu est séché à l'étuve et la poudre obtenue est broyée pour empêcher la formation d'agglomérats et pour une bonne répartition de l'APV. Les poudres obtenues sont mises sous forme de pastilles d'environ 12 mm de diamètre et 1mm d'épaisseur et elles sont compactées par pressage uniaxial à une pression

de 7 tonnes (≈ 600 MPa), après le compactage, nous devons vérifier que nos pastilles ne présentent ni fissuration ni feuilletage.

II.3.2. Frittage des céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT et PZTFx :

Le frittage est l'étape qui permet la densification de la céramique. Dans ce traitement thermique, les céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT et PZTFx préparées précédemment, sont frittées sous air selon le cycle de frittage décrit dans la figure II.3. Ce cycle est caractérisé, au début, par une montée en température de 5°/min jusqu'à 600°C suivie d'un palier d'une heure. Ce dernier est utilisé pour l'élimination du liant organique APV. Par la suite, une autre montée est effectuée avec la même vitesse de montée en température jusqu'à 1100 °C suivie d'un palier de 4 heures pour assurer la consolidation et la densification de la céramique, suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante dont la vitesse de descente est propre à l'inertie du four. Le problème majeur qui se pose lors du frittage des céramiques à des températures élevées est la perte du plomb par la volatilisation du PbO [79][80]. Pour limiter cette perte qui rend le matériau non stœchiométrique, nous avons enrobé nos pastilles dans une poudre de $PbTiO_3$ préparée par la voie solide et calcinée à 900°C pendant 4 heures.

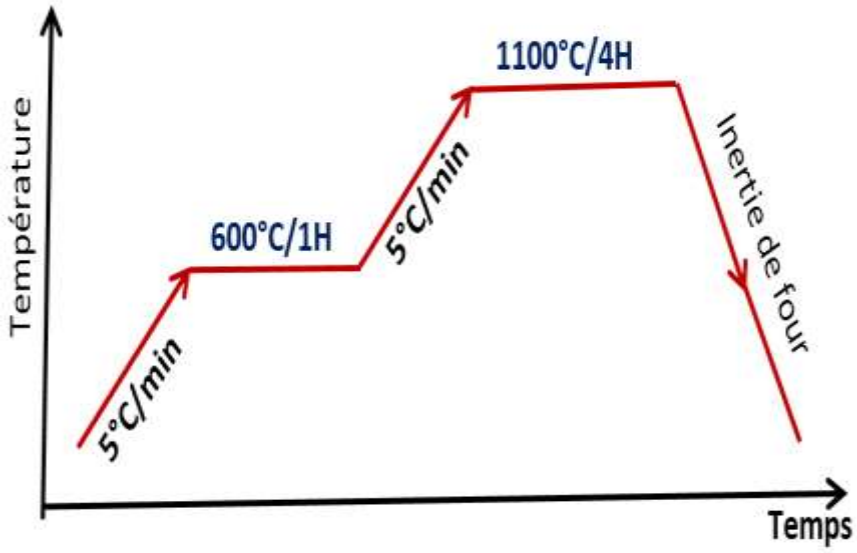


Figure II. 3 :Cycle de frittage des céramiques PCxZT, PZTCx, PFxZT, PZTFx

III . Caractérisations physico-chimiques des matériaux PFxZT

III.1 . Analyse par diffraction des rayons X du PZT pur

Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation des matériaux est le XPERT-PRO piloté par un ordinateur en utilisant une cathode en cuivre K-α (λ = 1.5405 Å). Un balayage a été

adopté avec un pas de 0.02° et un temps de 1s /pas. Les données ont été enregistrées dans une plage de mesure angulaire 2ɵ de 20° à 70°.

La figure II.4 présente le diffractogramme des rayons X obtenus sur la poudre $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT) calcinée à 700°C pendant 4h. Le choix de la température de calcination est basé sur des travaux réalisés au laboratoire LSSC par Nasser et al, ainsi que sur d'autres travaux dans la littérature [81][82]**.** L'analyse de ce spectre montre que la poudre PZT cristallise dans la phase pérovskite pure, sans présence de phases secondaires. Les pics observés du PZT correspondent à la base de données des fiches JCPDS numéros [01-073-2022] (figure II.5) qui indique une structure rhomboédrique [83][84]. Dans cette figure, la formule $PbZr_{0.58}Ti_{0.48}O_3$ est trouvé dans la zone riches en zirconium qui adopte une symétrie rhomboédrique (figure I.8, chapitre I). Autre part, Le résultat obtenu montre que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [85][86].

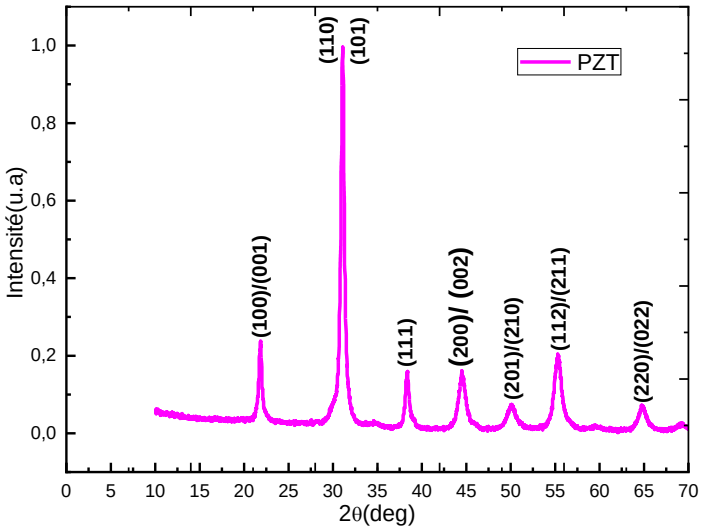


Figure II. 4 :Diffractogramme des rayons X de la poudre de PZT calcinée à 700°C/4h.

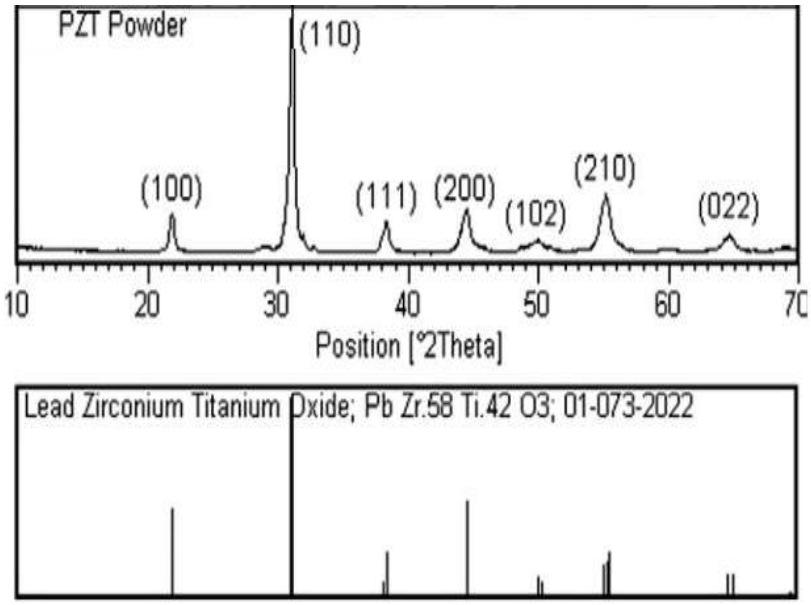


Figure II. 5 :Cartes cristallographiques pour la poudre de PZT [83]

Pour déterminer la structure du matériau PZT de façon plus précise, nous avons réalisé l'affinement Rietveld sur le spectre RX de la poudre PZT à l'aide du logiciel Full prof en utilisant la fonction de type pseudo-voigt. Les courbes de diffraction observées et calculées à partir de l'affinement de Rietveld sont présentés dans la figure II.6. Les résultats obtenus montrent que le PZT cristallise dans la phase rhomboédrique et tétragonale avec le groupe spatial R3m et P4mm respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature[80][87][88]. L'affinement montre une bonne correspondance entre les profils des raies observées et calculées. Les paramètres de mailles, les facteurs d'accord de profil R_{wp}, le résidu de Bragg R_{Bragg} et le facteur de fiabilité χ^2 obtenus par l'affinement sont représentés dans le tableau 3. Ce tableau indique que tous les facteurs R<15 et le facteur de fiabilité χ^2<2 ce qui montre un bon affinement. Récemment, une autre caractéristique de la frontière de phase morphotropique a été révélée par la découverte d'une phase monoclinique dans la pérovskite $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ [89][90]. En effet, les auteurs ont démontré que la transition entre la phase rhomboédrique et la phase tétragonale est caractérisée par l'existence d'une phase monoclinique intermédiaire, dont la concentration en Ti fluctue près de la limite de phase morphotropique [79][91]. Pour cette raison, nous avons fait le test avec la structure monoclinique en utilisant le groupe d'espace C1m1 qui montre une bonne correspondance avec les positions angulaires 2ɵ de Bragg obtenues, avec des bonnes valeurs des facteurs R et de facteur de fiabilité. D'après les résultats d'affinement, nous avons utilisé les groupes d'espace P4mm, R3c et C1m1 en même

temps. Les résultats sont présentés dans la figure II.6 et dans le tableau 3. Ces résultats montrent une bonne correspondance aux positions de Bragg 2ɵ et présentent les valeurs les plus faibles des facteurs de fiabilité qui justifient la bonne qualité de l'affinement. Les données de l'affinement de Rietveld, les paramètres de la maille et le volume de la maille unitaire sont présentés dans le tableau 3. Les paramètres de maille observés sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour les groupes d'espace P4mm, R3c et C1m1[79][92][93], [94].

A partir des résultats d'affinement montrés dans le tableau 3, nous observons que tous les facteurs R et le facteur de fiabilité χ^2, dans le cas de deux phases (R+T) sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas des trois phases. En conséquence, nous avons opté pour les deux phases (R+T).

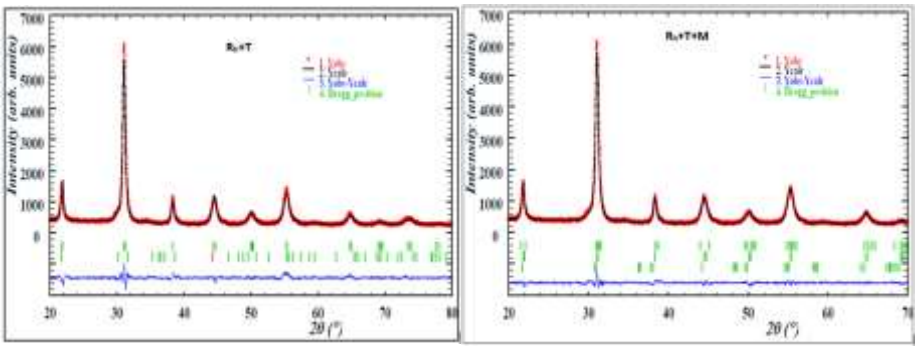


Figure II. 6 :Affinement Rietveld de la céramique du PZT.

Tableau 3 :Paramètres de maille, Volume et Facteurs de fiabilité, pour l'échantillon PZT

Paramètres & Facteurs	Rhomb+Tetr		Rhomb+Tetr+Mono		
	R	T	R	T	M
(a,b et c)	a=5.7510 c=14.1262	a=4.0402 c=4.1098	a=5.7448 c=14.1727	a=4.0572 c=4.0914	a=5.7461 b=5.7333 c=4.0102
V (Å)	404.625	67.087	405.076	67.352	132.07
R_{Bragg}	1.29	1.22	2.22	2.32	2.57
χ^2	1.12		1.55		
R_{wp}	4,97		5.82		

III.2 . Analyse par diffraction des rayons X des matériaux PFxZT

La diffraction des rayons X de nos échantillons est effectuée à température ambiante. Les diffractogrammes des RX des poudres (PFxZT) à différentes valeurs de x (0.00 ; 0.025; 0.05; 0.075; 0.10; 0.15 et 0.20) calcinées à 700°C pendant 4h, sont présentés dans la figure II.7 a. L'analyse de ces diffractogrammes montre que toutes les poudres PFxZT cristallisent dans la phase pérovskite pure sans présence de phases secondaires. On peut donc conclure que la température de calcination de 700°C est suffisante pour la cristallisation complète du matériau. Un zoom sur le pic (110) (figure II.7 b), révèle un déplacement de ce dernier vers les plus grands angles quand le taux de fer augmente jusqu'au x=0.10. Au-delà de x=0.10, le pic (110), il fluctue entre x=0.15 et x=0.20. Le déplacement du pic (110) vers les plus grands angles peut être expliqué par le fait que l'atome de Pb de rayon ionique (r_{Pb2+}= 1.2 Å) est substitué par un atome de rayon ionique plus petit Fe^{2+}(r_{Fe2+}= 0.76 Å). Alors que l'oscillation observée peut-être dû à la saturation de site de Pb d'où la substitution du couple Zr/Ti par le fer.

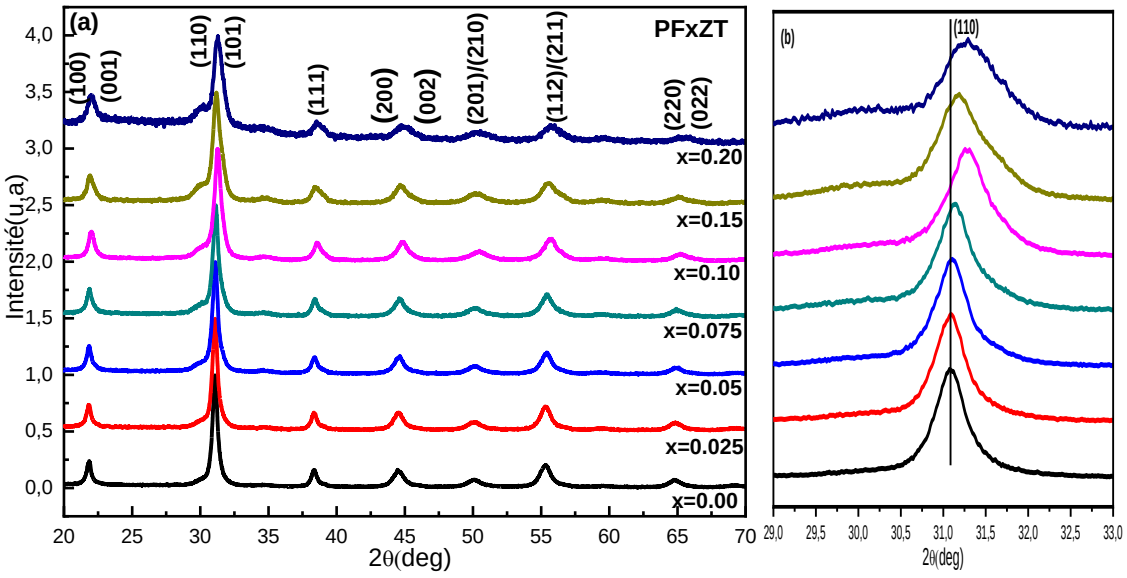
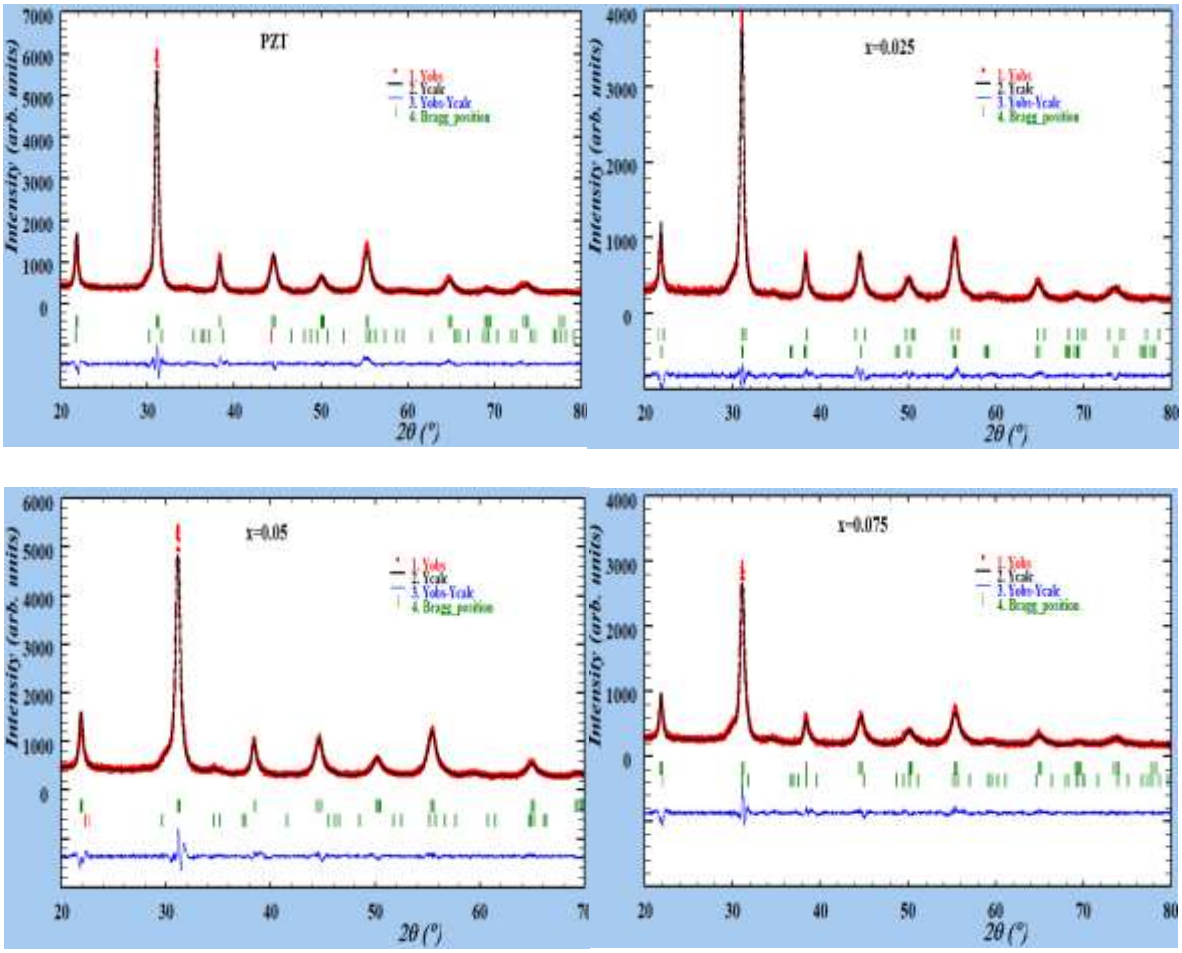


Figure II. 7.a. Diffractogrammes des rayons X des poudres PFxZT calcinées à 700°C pendant 4h, b. le zoom de pic (110) dans l'intervalle 29°< 2θ <33°

Affinement Rietveld

Pour effectuer une analyse qualitative et quantitative de la DRX, nous avons utilisé un affinement Rietveld sur les spectres RX de tous les échantillons.

Les résultats de l'affinement pour les poudres PFxZT calcinées à 700 °C /4h sont présentés dans la figure II.8. Sur cette figure, les points rouges reflètent nos résultats observés, et la courbe noire pleine indique les données raffinées par Rietveld. La ligne du bas montre la différence entre les données expérimentales et les données raffinées. Les trais verticaux verts représentent les positions de Bragg autorisées. L'analyse de l'affinement de nos échantillons montre que les courbes DRX sont conformes aux données mesurées et que toutes les poudres PFxZT cristallisent dans deux phases distinctes ; tétragonale et rhomboédrique avec les groupes d'espace P4mm et R3m respectivement. Cette coexistence des deux phases lors d'insertion des dopants dans la pérovskite PZT est en bon accord avec les résultats de la littérature [95]–[97]. Nous avons évalué les facteurs de qualité de l'affinement de Rietveld des données observées en calculant des paramètres tels que le facteur de fiabilité χ^2, Rp (résidu de profil) et R_{wp} (résidu de profil pondéré) ainsi que les pourcentages des phases en fonction du taux de fer et ils sont énumérés dans le tableau 4**.**



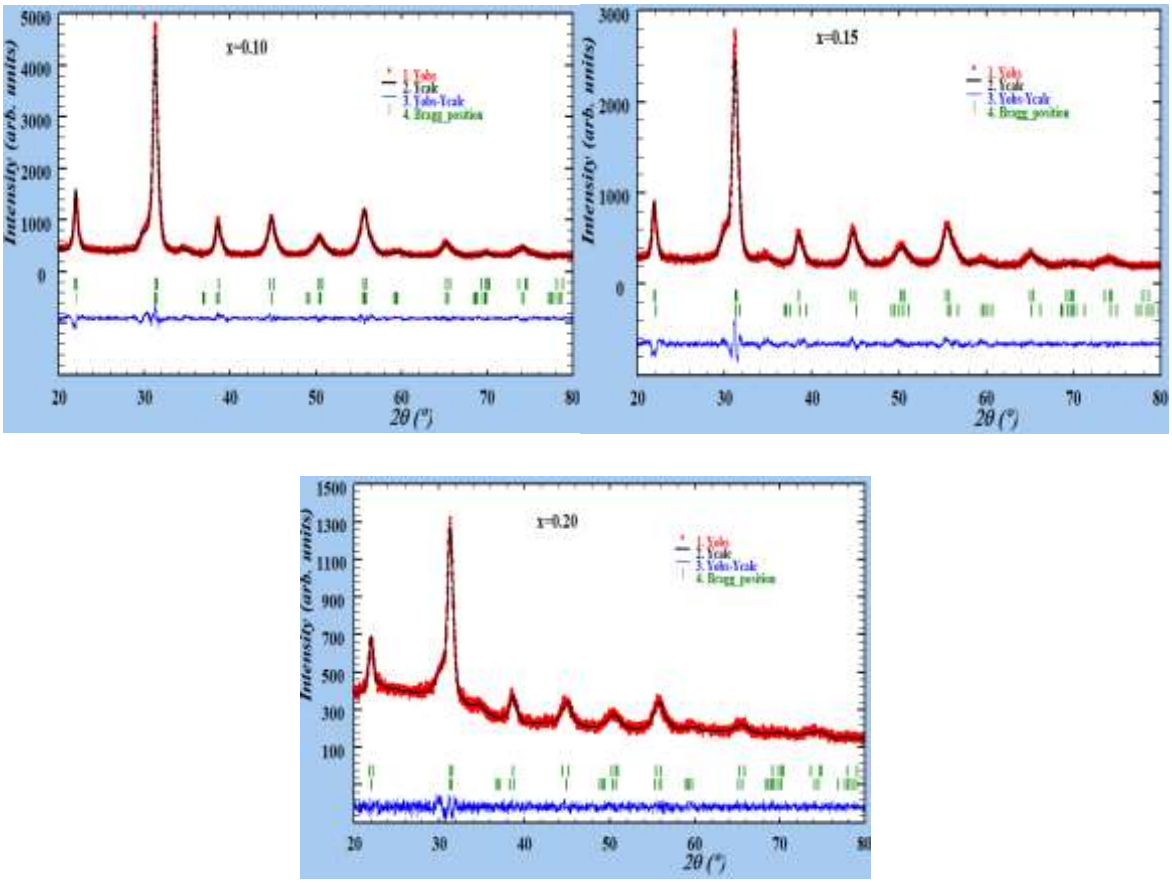


Figure II. 8 :Affinement Rietveld des poudres PFxZT calcinés à 700°C/4h.

Tableau 4 :Les paramètres de maille (a, b, c), volumes, les valeurs de Rp, R_{WP}, et $\chi 2$, pour les phases des poudres PFxZT pour 0≤x≤0.2.

x	Tetr			Rhom			Rp (%)	R_{wp}	χ^2
	paramètres de maille (a,c)	V(Å^3)	%	paramètres de maille (a,c)	V (Å^3)	%			
x=0.00	a=4.0402 c=4.1098	67.08	51.58	a= 5.7510 c=14.1262	404.62	48.42	3.92	4.97	1.12
x=0.025	a=4.0278 c=4.1212	66.86	39.44	a= 5.7451 c=14.1502	404.48	60.56	5.06	6.53	1.31
x=0.05	a= 4.0495 c= 4.0791	66.89	93.92	a= 6.0406 c=11.9728	378.35	6.08	4.35	5.69	1.59
x=0.075	a= 4.0512 c= 4.0783	66.93	91.67	a=5.76534 c=13.6599	393.21	8.33	5.48	6.98	1.34
x=0.10	a= 4.0250 c= 4.0690	65.92	82.57	a= 5.7087 c=14.0647	396.95	17.43	4.06	5.20	1.33
x=0.15	a= 4.0383 c= 4.0770	66.48	82.27	a= 5.7275 c=13.7447	390.48	17.73	5.20	6.54	1.30

x=0.20	a= 4.0137 c= 4.0793	65.71	87.91	a= 5.6890 c=14.1103	395.50	12.09	4.20	5.37	0.80

Evolution des paramètres de maille (a) et (c) en fonction de la teneur en fer

Pour mettre en évidence l'influence du fer sur l'état structural de PZT, nous avons calculé les paramètres de maille (a et c) des échantillons PFxZT à partir des données d'affinement. Les paramètres de maille et le volume des deux phases tétragonale et rhomboédrique en fonction de la teneur en fer sont illustrés dans le tableau 4. Ces résultats montrent que les paramètres de maille pour la structure tétragonale et rhomboédrique des échantillons PFxZT oscillent ; Ils sont diminués pour des valeurs de x et augmentés pour d'autres. La diminution des paramètres de maille est attribuée au fait que le fer de rayon ionique r_{Fe2+}= 0.76 Å, substitut un autre atome de rayon ionique plus grand (Pb de rayon ionique r_{Pb2+}= 1.2 Å). Alors que l'augmentation pourrait être dû la substitution des ions de Ti de rayons ionique ri_{Ti4+}= 0.605Å ou de Zr ri_{Zr4+}= 0,72Å inférieurs à celui de l'ion Fe ri_{Fe2+}= 0.76 Å. D'autre part, l'évolution du pourcentage des phases montre une variation significative avec la teneur en taux de fer avec une dominance de la structure tétragonale pour toutes les valeurs de x, hormis 2.5% d'où la structure rhomboédrique a plus de 60%.

Evolution du volume en fonction de la teneur en fer

La figure II.9 montre la variation du volume de la maille en fonction de taux de fer des deux phases tétragonale et rhomboédrique. D'après cette figure et pour la phase tétragonale, le volume de la maille a subi une diminution remarquable par rapport au PZT pur, il passe de V=67.08 Á à x=0.0 jusqu'à V= 65.71 à x=0.20. D'ailleurs pour la phase rhomboédrique, nous observons une diminution rapide de volume quand le taux de fer augmente à 5% suivi d'une augmentation. Cette augmentation de volume est due à l'effet de taille de l'atome substituant. En effet le rayon ionique de plomb (1.2 Å) étant supérieur à celui du fer (0.76 Å). Tandis que la diminution de volume peut être expliquée par le fait que le titane et le zirconium présentent un rayon ionique plus petit que celui de fer. A la base de la coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans tous les échantillons, nous avons tracé l'évolution du volume moyen en fonction du taux de fer et les résultats sont présentés dans la figure II.10. Nous remarquons que l'évolution du volume moyen a le même comportement que le volume de la structure rhomboédrique et un comportement inverse de la structure tétragonale.

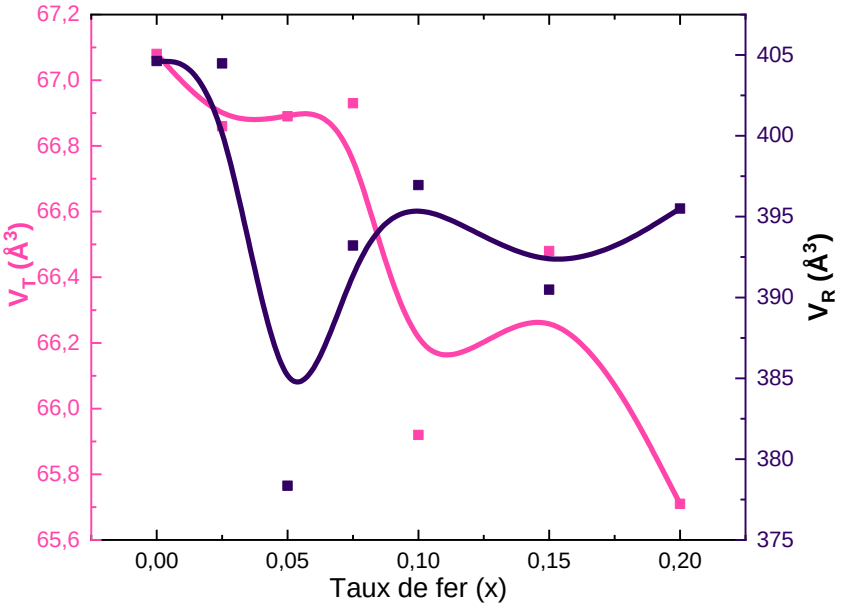


Figure II. 9 :Evolution du volume en fonction de la teneur en fer

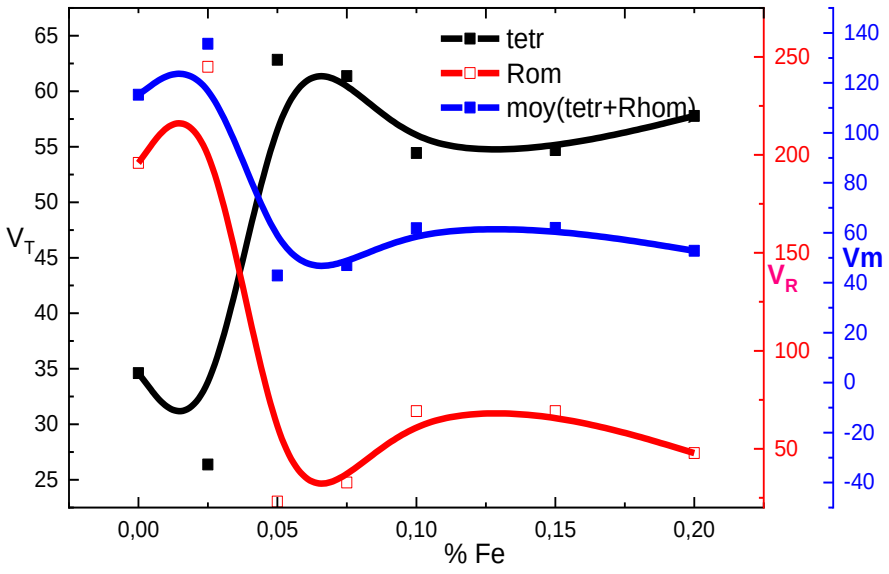


Figure II. 10 :Evolution du volume moyen en fonction de taux de fer

L'évolution de la taille des grains des poudres PFxZT

La taille des cristallites des matériaux PZT dopés au Fe a été d'abord calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer comme suit :

$$D = 0.89\lambda/\beta\cos(\theta) \qquad \text{(II.1)}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est l'angle du pic de diffraction et β est la demi-largeur maximale (FWHM), et D est la taille estimée des cristallites par la formule de Debye-Scherrer respectivement.

Le tableau 5 présente la taille des grains calculée pour différentes compositions de PFxZT. Il est à noter que de faire ceci, nous avons utilisé le pic de diffraction le plus intense (110) pour estimer la taille des cristallites pour différentes compositions. Pour mieux voir l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en fer dans le matériau PZT, nous l'avons tracé sur la figure II.11. Cette figure montre que lorsque le taux de fer augmente la taille des grains diminue de façon rapide. Cette diminution quasi linaire peut être due au fait que le fer présente un rayon ionique (0.76 Å) plus petit que celui de plomb (1. 2 Å).

Tableau 5.Taille des grains des poudres PFxZT

X%	0	2.5	5	7.5	10	15	20
Taille des grains (nm)	17.83	17.72	16.33	14.89	13.36	11.21	7.73

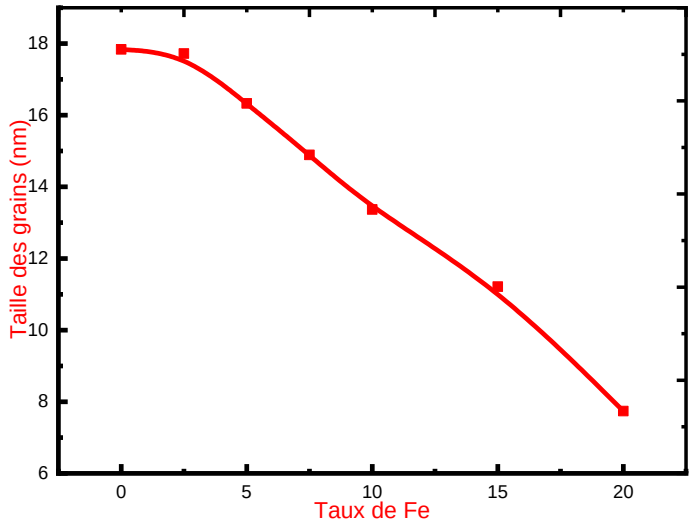


Figure II. 11 :Variation de la taille des grains de PFxZT calcinées à 700 °C (4h)

III.3 . La caractérisation par Spectroscopie Raman

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précèdent, la spectroscopie Raman donne des renseignements sur la structure des matériaux : nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques et symétrie. Selon l'analyse de la théorie des groupes, les caractéristiques spectrales Raman du matériau PZT peuvent être attribuées aux modes de symétrie E + A1 actifs

dans les groupes 4mm (tétragonale) ou 3m (rhomboédrique) provenant des représentations cubiques 3F1u + F2u.

La figure II.12 présente l'évolution des spectres Raman à température ambiante des échantillons PFxZT dans la gamme de fréquence 100-1000 cm^{-1}. Pour le PZT pur, toutes les bandes Raman sont relativement larges et asymétriques, nous avons observé six pics à 110 cm^{-1}, 188 cm^{-1}, 266 cm^{-1}, 321 cm^{-1}, 470 cm^{-1} et 525 cm^{-1} et trois pics larges à 606 cm^{-1}, 709 cm^{-1} et 730 cm^{-1}. Ces pics sont attribués respectivement aux modes A1(1TO), E(2TO), E + B1, A1(2TO), E(3TO), E(4TO), A1(3TO), E(4LO) et A1(3LO). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature[98], [99]. Le mode Raman A1(1TO) observé vers 110 cm^{-1} est lié à la vibration de Pb–O d'après Paramjit Kour et al [100]. La phase tétragonale est représentée par les deux modes A1(2TO) et E(2TO), et le mode E+B1 confirme l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [100]. Les modes E (3TO) (470 cm^{-1}) et A1 (3TO) (606 cm^{-1}) correspondants à la flexion de la liaison O-Zr/Ti-O. Les modes E(TO2) et B1+E sont dues à la rotation TiO_6, tandis que le mode A1(3LO) est lié à l'étirement Zr/Ti-O de l'octaèdre d'oxygène [101].

D'autre part, pour les échantillons PZT dopés au fer, le changement en intensité des différents pics des spectres Raman indique la modification de la structure cristalline. Tous les modes de vibrations du PZT pur existent dans les spectres Raman des différentes compositions mais nous observons, quand la teneur en Fe augmente, une diminution en intensité et un déplacement de certains pics (comme A1(2TO), A1(1TO)) vers les basses fréquences pour certaines valeurs de x et vers les hautes fréquences pour les autres. Ainsi qu'une nouvelle bande a été observée vers 900 cm^{-1} pour x=0.15 et x=0.20. Cette bande peut être attribuée au mode A1g qui est dû à l'octaèdre FeO_6. Ce mode est trouvé par des chercheurs qui ont substitué le fer dans le $BaTiO_3$ de structure tétragonale et par d'autre qui ont étudié la transition de phase du matériau $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ par la spectroscopie Raman [102][103]. Ces résultats confirment donc les résultats de la DRX d'où la substitution de Fe à la place de Ti.

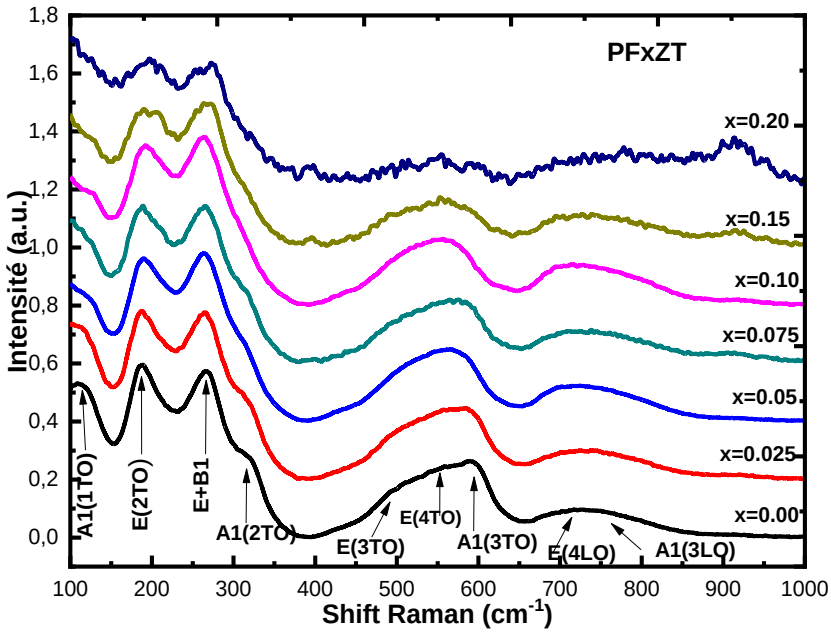


Figure II. 12 :Spectroscopie Raman des poudres PFxZT calcinées à 700°C/4h

De même, nous observons que le dopage par le fer provoque l'élargissement de toutes les bandes Raman, accompagné d'une diminution en intensité. Cet élargissement peut-être dû au désordre cationique sur le site Ti/Zr de la structure. En effet, l'intensité des bandes A1 (2TO) et A1 (1TO) est diminuée délicatement avec l'augmentation du taux de Fe jusqu'à disparition à x=0.10. En plus, l'intensité des modes E (3TO), E (4TO) et A1 (3TO) diminue relativement quand le taux de fer augmente. Ces résultats peuvent être dû à la distorsion de Zr/TiO_6, probablement causée par la substitution de Zr^{4+} / Ti^{4+} par Fe^{2+}, ce qui est confirmé par les travaux de Hasitha Ganegoda [104] qui ont substitué le titane par le fer dans le matériau $PbTiO_3$. La présence des modes E(2TO), B1 + E, E(3TO), A1(3TO), E(4LO) et A1(3LO) indique la dominance de la phase tétragonale dans tous les échantillons, ce qui confirme les résultats de la diffraction des rayons x. Certains de ces bandes sont déplacées vers les basses fréquences et d'autre vers les hautes fréquences ce qui peut être dû à la substitution de l'atome de Pb ou Zr/Ti par l'atome de Fe confirmant la variation en fluctuation des paramètres de maille dans la DRX.

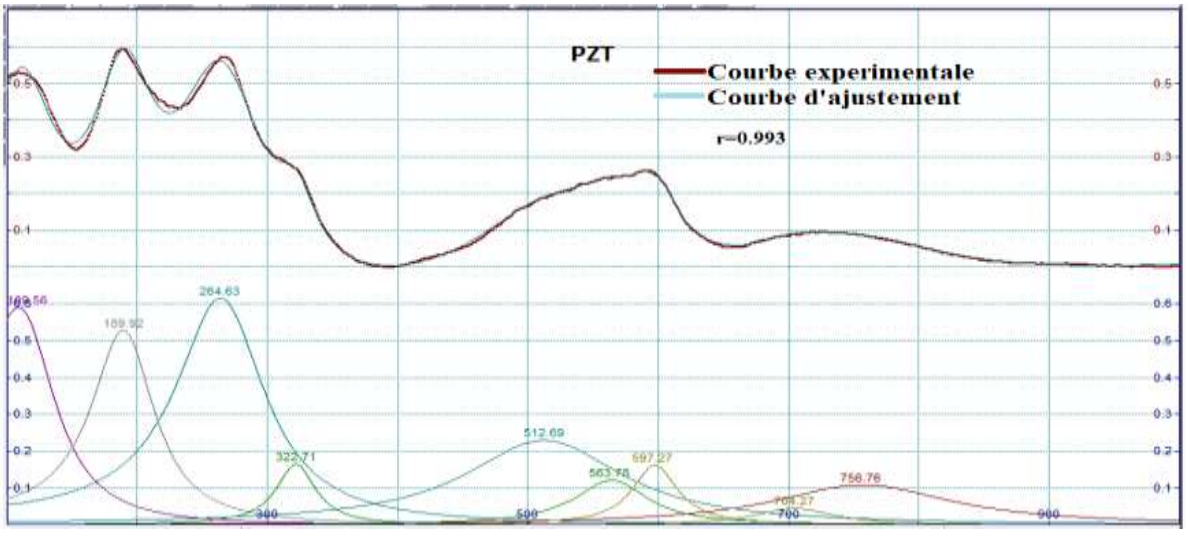
L'ajustement des spectres Raman

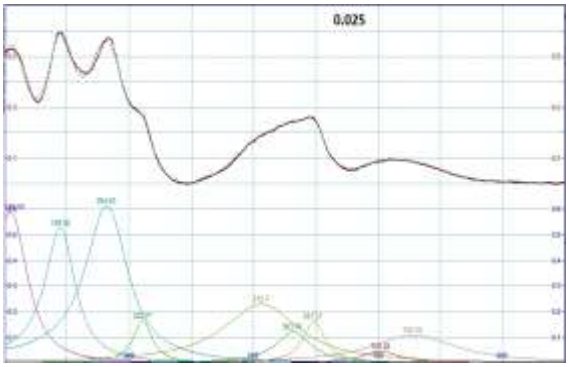
Pour obtenir la position exacte et la largeur de raie des pics Raman obtenus, nous les avons ajusté à l'aide du logiciel Peakfit pour déterminer la largeur à mi-hauteur FWHM (full width at half maximum) et le centre da chaque bande (fréquence) par une fonction qui relie la réponse d'un oscillateur anharmonique amorti[105], avec la statistique de Boltzmann :

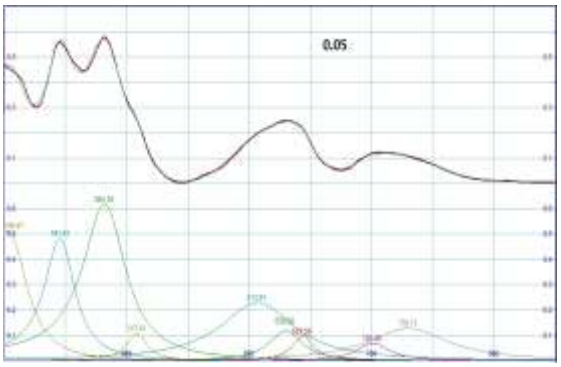
$$F(\omega) = \frac{\omega}{1 - \exp\left[\frac{-\omega}{0.69496(T)}\right]} * A_0 A_1^2 A_2 \frac{1}{(A_1^2 - \omega^2)^2 + (A_2\omega)^2} \quad (II.2)$$

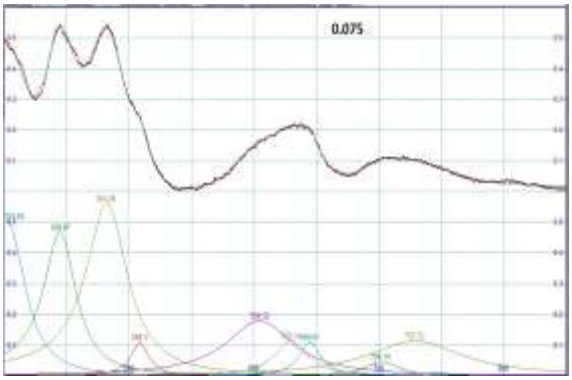
Où A_0, A_1 et A_2 sont, respectivement, l'amplitude maximale d'un pic, position en fréquence, et la largeur à mi-hauteur qui est inversement proportionnelle à la durée de vie d'un phonon (amortissement). T est la température absolue en K et ω est la pulsation.

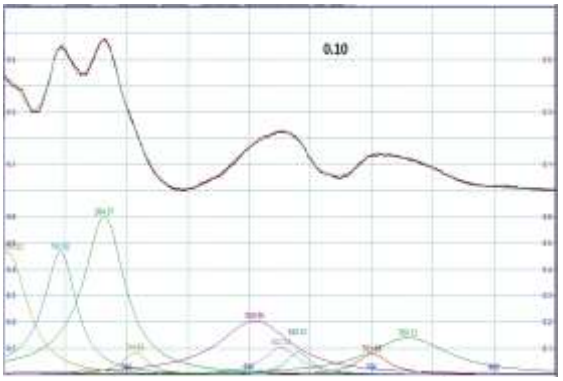
La figure II.13 présente les exemples d'ajustement des spectres Raman des échantillons PFxZT avec le logiciel « Peakfit ». Les résultats d'ajustement des positions de centre et la largeur à mi-hauteur des pics Raman observés pour chaque composition sont regroupés dans le tableau 6. Nous observons sur la figure un très bon accord entre les courbes expérimentales et les résultats de l'ajustement avec un facteur de fit à l'ordre de r^2=0.993 (figure II.13 (PZT)). Les résultats des ajustements montrent que les positions des modes se déplacent en fonction de la concentration du fer. Comme le montre le tableau 6 et la figure II.14, le mode A1(T1O) situé vers 108 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences pour x=0.025 et vers les basses fréquences quand le taux de fer augmente au-delà de cette valeur de x=0.025. Cette diminution peut être due à la substitution d'un atome lourd (Pb^{2+} (207.2)) avec un atome de petit poids (Fe^{2+} (55.84)). De même, Le mode E(T2O) augmente relativement quand x augmente alors que le mode A1(L3O) se déplace vers les hautes fréquences, ceci est peut-être attribué à la substitution de Ti de masse molaire 47.86 inférieure de celle du fer (55.84). Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur de tous les modes fluctuent avec l'augmentation du taux en fer. La largeur à mi-hauteur d'un mode qualifie le désordre sur les sites concernés par ce mode. Cette fluctuation est peut-être due à la substitution de fer dans le site de Pb, Ti ou de Zr. Autrement, le mode E+B1 situé à 264 cm^{-1} garde sa position, mais pour x=15% et 20% il se déplace vers les hautes fréquences. Aussi une nouvelle bande est observée vers 900 cm^{-1} pour x=0.15 et x=0.20 qui peut être due à la flexion ou l'étirement FeO_6 [102].

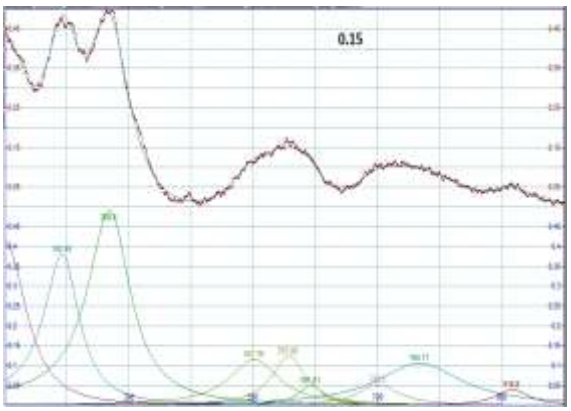

PZT
Courbe experimentale
Courbe d'ajustement
r=0.993
264.63
189.92
325.71
512.69
563.48
697.27
756.76
300
500
700
900


0.025


0.05


0.075


0.10


0.15

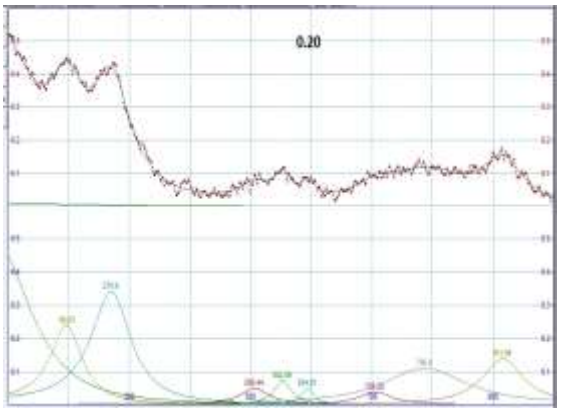
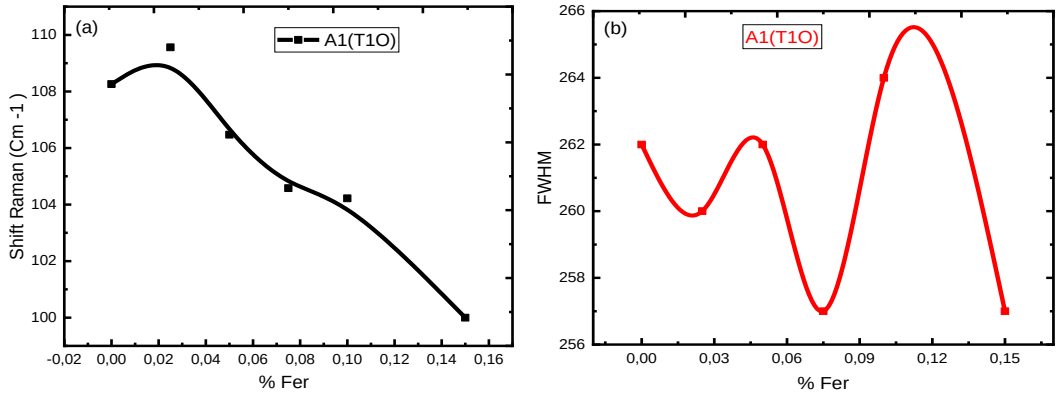

0.20

Figure II. 13 :Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel "Peakfit" pour les poudres PFxZT

Tableau 6.Positions et largeur à mi-hauteur FWHM (F) des bandes actives en Raman pour les poudres PFxZT

Modes	x= 0.00	x=0.025	x= 0.05	x=0.075	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
A1(T1O)	108.56	109.56	106.47	104.58	104.22	100	
	F=262	F=260	F=262	F=257	F=264	F=257	
E(T2O)	189.92	189.92	191.51	189.97	192.62	192.49	196.83
	F=59	F=60	F=61	F=64	F=64	F=69	F=64
E+B1	264.63	264.63	264.35	264.98	264.37	268.8	270.6
	F=83	F=86	F=85	F=81	81	F=84	F=78
A1(T2O)	322.71	322.72	317.61	318.1	314.62		
	F=37	F=38	F=40	F=34	50		
E(T3O)	512.69	512.27	513.91	509.32	509.85	501.76	506.59
	F=145	F=144	F=145	F=129	141	F=96	F=59
E(T4O)	563.78	563.79	559.38	559.54	552.34	557.08	552.59
	F=68	F=64	F=65	F=63	F=68	F=66	F=35
A1(T3O)	597.27	597.27	587.59	589.91	580.61	591.81	594.81
	F=42	F=42	F=42	F=41	F=47	F=48	F=24
E(L4O)	704.27	704.28	702.05	704.14	701.58	700.5	705.28
	F=73	F=72	F=65	F=65	F=63	F=80	F=66
A1(L3O)	756.76	756.7	759.72	757.72	760.12	766.77	786.8
	F=166	F=175	F=157	F=185	F=158	F=164	F=167
A1g						916.8	915.99
						F=63	F=83



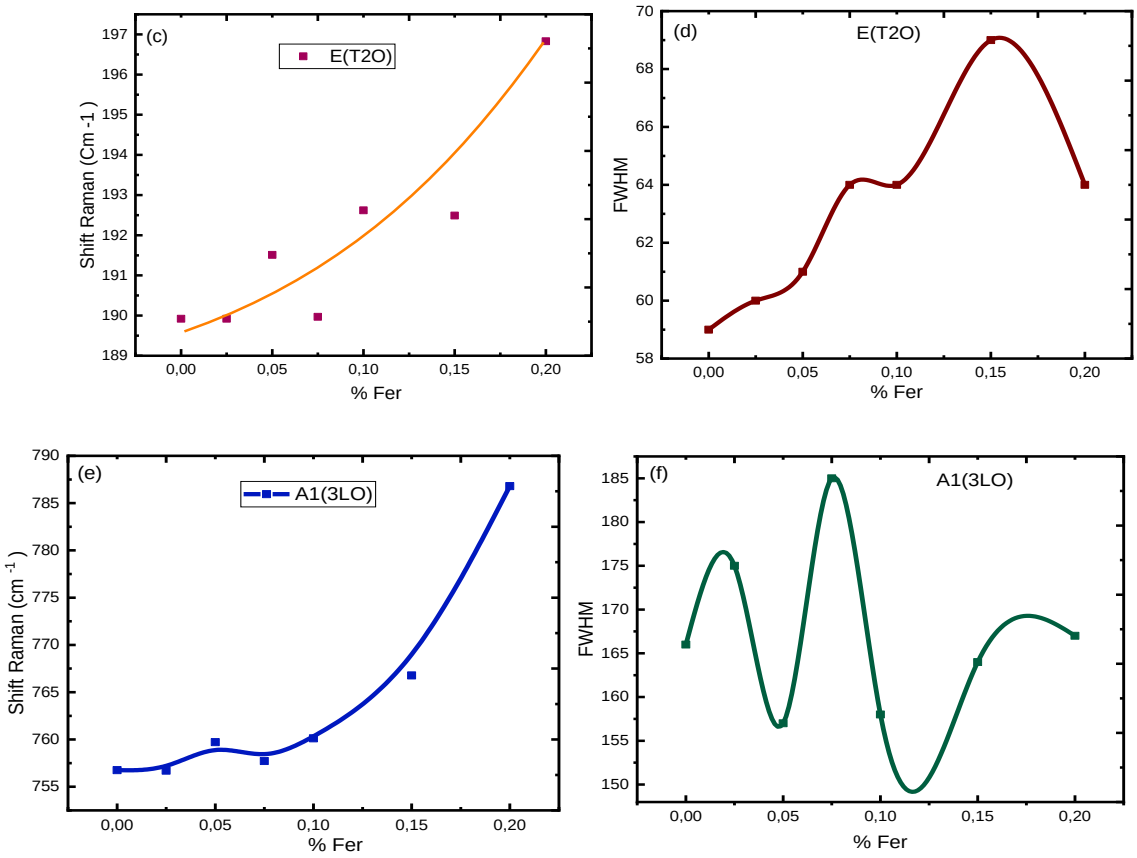


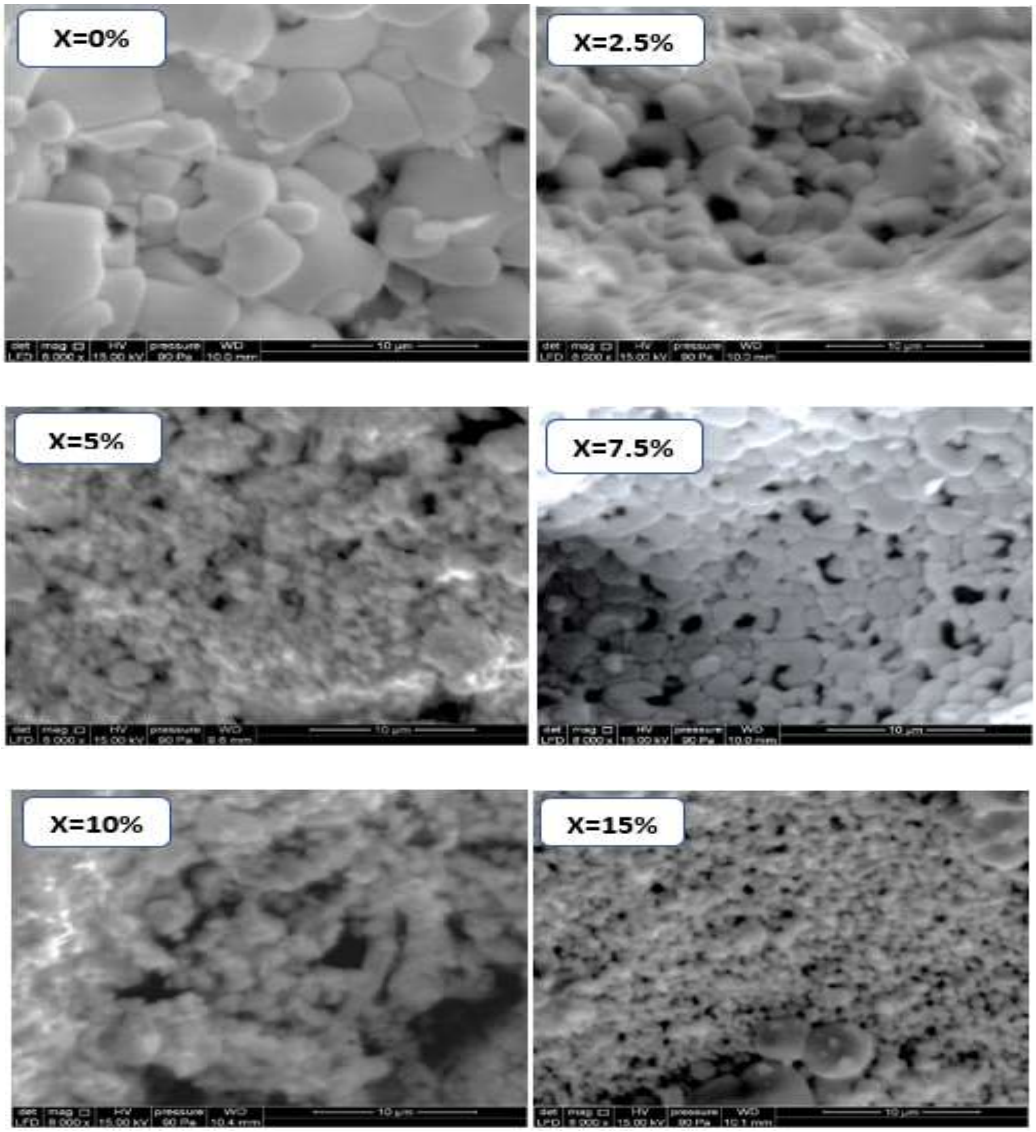
Figure II. 14 :Variation des fréquences (a, c, e) et des largeurs à mi-hauteur (b, d, f) des modes A1(1TO) et E(4TO) et A1(3LO) en fonction du taux de fer.

III.4 . La caractérisation par microscopie électronique à balayage

La figure II.15 montre les micrographies MEB obtenues avec un grandissement de 10 µm pour les échantillons PFxZT frittés à 1100 ° C pendant 4 heures. Ces images montrent que la morphologie est bien développée et que les grains sont homogènes et de forme assez régulière avec la présence de quelques pores. Pour les échantillons x=0% et 2.5%, la microstructure est constituée des grains de forme quasi tétragonale avec la présence de petits grains sphériques. Lorsque le taux de fer augmente, le nombre de pores augmente et les céramiques sont formées d'un mélange de grains de formes sphériques. Ce qui traduit un nouveau réarrangement au niveau de la maille. En plus la taille moyenne des grains change avec le changement du taux en fer. En effet la taille moyenne des grains de l'échantillon non dopé est de l'ordre de 3.76 µm qui décroît et atteint une valeur minimale de 1.20 µm quand le taux du fer augmente à 15% (tableau 7).

Par ailleurs, nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne des grains des céramiques PFxZT en fonction de taux en fer (figure II.16). Cette figure montre une diminution importante

de la taille moyenne de grains de 0.00 à 0.05 du taux de fer, puis une augmentation rapide à x=0.075. Au-delà de x=0.075, la taille des grains diminue jusqu'à x=0.15 suivi d'une légère augmentation pour 20%. Cette évolution de la taille des grains est probablement due au fait que la substitution des ions Pb par les ions Fe diminue les paramètres de maille et donc le volume de la structure cristalline et donc des grains et ce pour les taux de dopage x=0 ,0.025,0.05,0.10 et 0.15 et augmente pour les autres valeurs de x, ce qui est peut-être dû à la substitution des ions Ti/Zr par les ions Fe. Cette analyse qualitative est en bon accord avec les résultats obtenus en DRX présentés précédemment. Autrement, la diminution des tailles des grains entraine une augmentation de la friction de la barrière du domaine et donc un meilleur facteur de qualité mécanique.



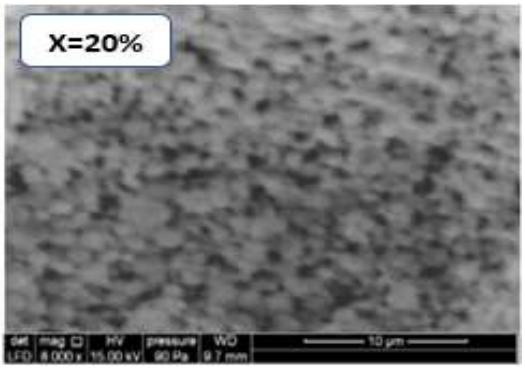


Figure II. 15 :Micrographies MEB des céramiques PFxZT pour 0≤x≤20% frittées à 1100°C pendant 4h.

Tableau 7.Taille moyenne des grains de diffèrent composition de PFxZT fritté à 1100°C.

Composition de Fer%	Taille moyenne des grains (µm)
x=0.00	3.76
x=0.025	3.04
x=0.05	1.26
x=0.075	2.94
x=0.10	1.60
x=0.15	1.20
x=0.20	1.28

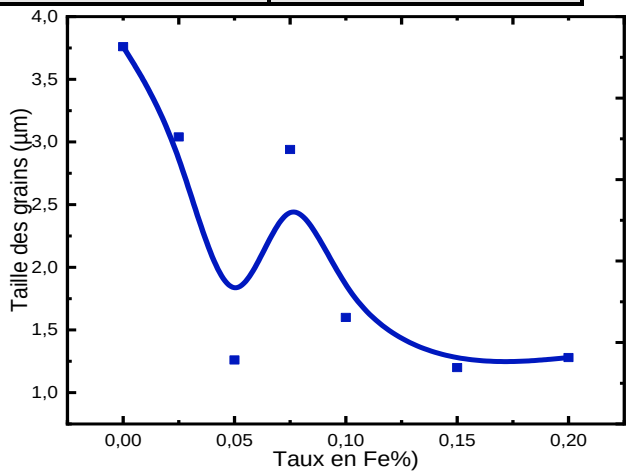


Figure II. 16 :Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C (4h) des céramiques PFxZT

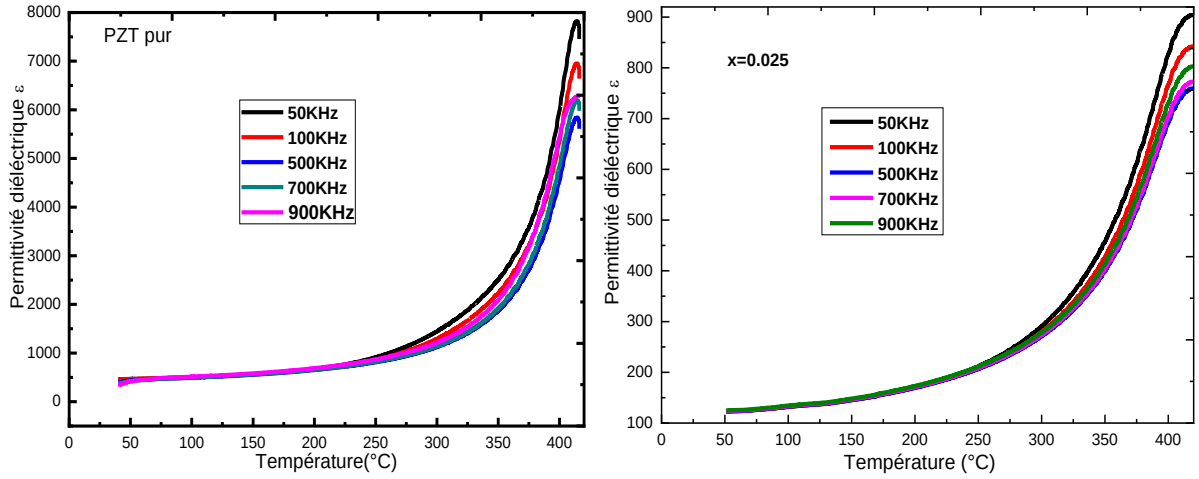
III.5 . Les mesures diélectriques

III.5.1 . Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de PFxZT de diamètre environ 12mm, après le frittage à 1100°C pendant 4 heures, ces pastilles sont polies à l'aide

d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une couche conductrice de la laque d'argent**.** L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les céramiques PFxZT présente deux comportements différents dépendants de la fréquence.

La figure II.17 représente l'évolution de la constante diélectrique des échantillons PFxZT ayant des teneurs en Fe (x=0.00 ; 0.025; 0.05; 0.075; 0.10; 0.15 et 0.20) en fonction de la température à différentes fréquences. Pour le PZT pur (x=0.00), la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et passe par un maximum à une température Tc=410°C. Ce maximum est indépendant de la fréquence de 50 à 900 KHz, il indique la transition de phase classique entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique à cette température (Tc). Ce résultat est confirmé par les données de la littérature [106], [107]. Nous observons un comportement similaire que le PZT pur pour x=0.025 (mêmes fréquences), tandis que pour les autres valeurs de x les courbes de la permittivité diélectrique des échantillons PFxZT (x= 5, 7.5, 10, 15 et 20%) présentent le même comportement que le PZT pur mais pour des fréquences ≤100KHz, le maximum de la constante diélectrique n'est pas atteint à la température limite de mesure dans le cas de x= 7.5% et 10% ce qui montre le décalage de la température de transition vers les hautes températures alors qu'elle est décalée vers les basses températures pour x=2.5, 5, et pour 15 et 20%, on commence à voir la trace du pic de transition. Par ailleurs, la valeur maximale de la permittivité diélectrique ($\varepsilon_{r,max}$) présente une diminution importante pour x=2.5%, puis elle augmente au-delà de x=0.025.



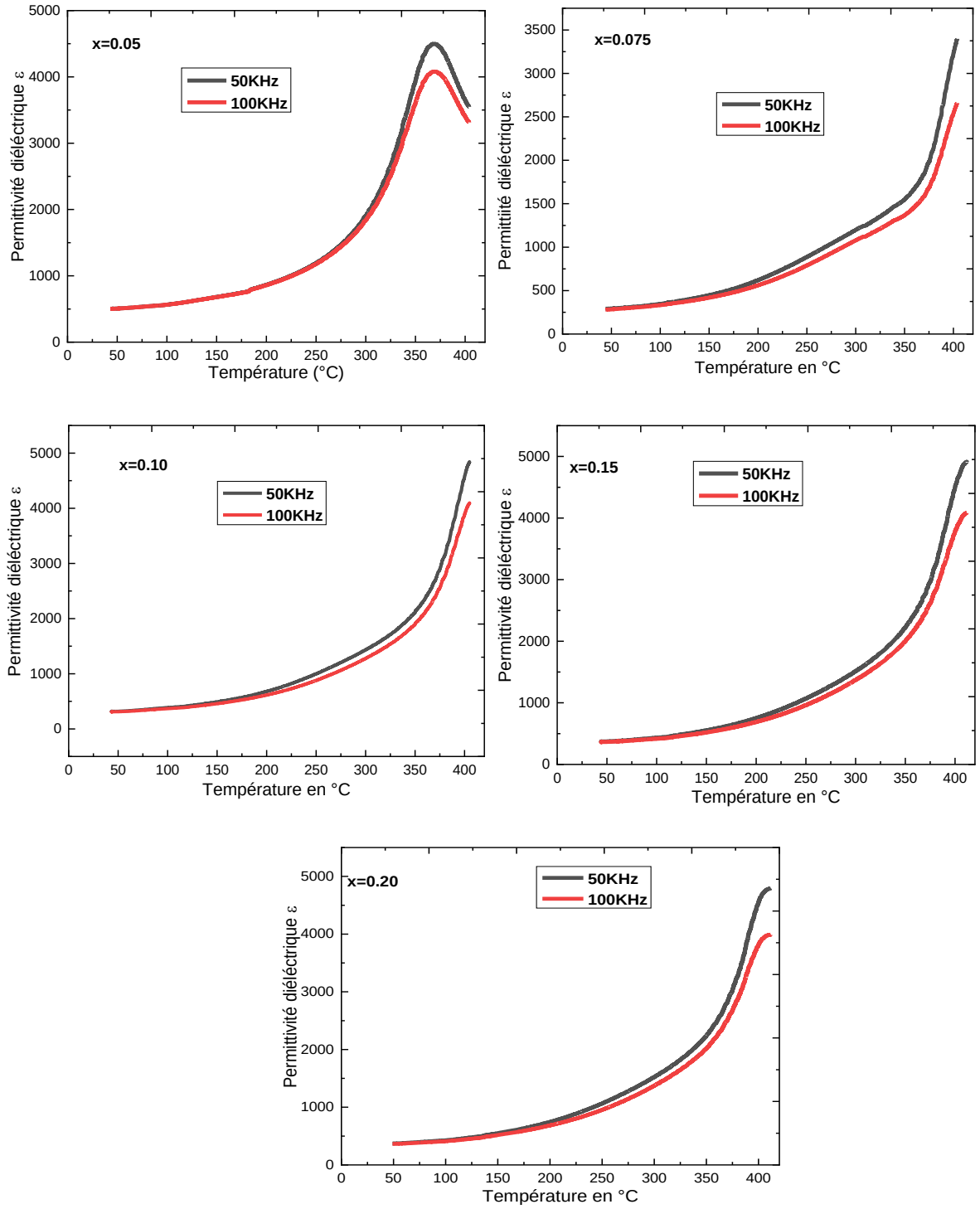
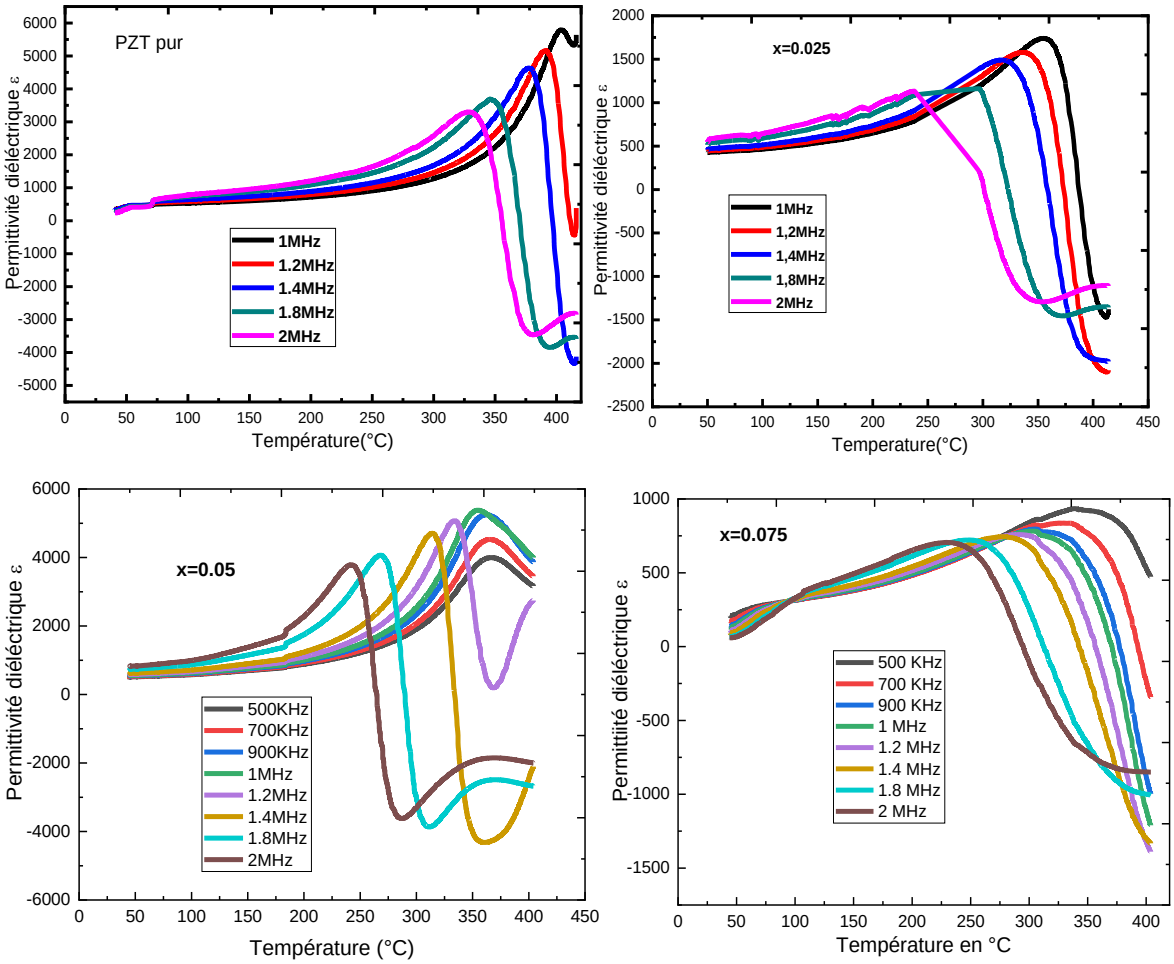


Figure II. 17 :Variation en température de la partie réelle de la permittivité ε des matériaux PFxZT pour des fréquences f <1 MHz

La figure II.18 illustre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les céramiques étudiées PFxZT à différentes fréquences. Pour x=0.00 et 0.025 et pour des fréquences f ≥1MHz, la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et passe par un maximum, puis décroît et passe par un minimum et augmente

par la suite. Le maximum de la constante diélectrique se déplace vers les basses températures lorsque la fréquence augmente. C'est le phénomène de la résonance diélectrique [108]. Ce comportement de la constante diélectrique est observé pour les autres échantillons de différentes concentrations de fer mais pour des fréquences f ≥ 500KHz. Le tableau 8 montre les différentes valeurs de ε_{rmax} et Tm à différentes fréquences 1MHz, 1.4MHz, et 1.8MHz. Nous observons que la température maximale et la permittivité diélectrique augmentent lorsque la fréquence diminue. Pour 1.4MHz à titre d'exemple, la valeur de Tm décroit avec l'augmentation du taux de fer jusqu'à 7.5%, et augmente à x=0.10 mais au-delà elle diminue. Alors que la valeur de ε_{rmax} pour 1.4MHz fluctue entre les valeurs de x et présente une valeur minimale (759) pour x= 7.5%.



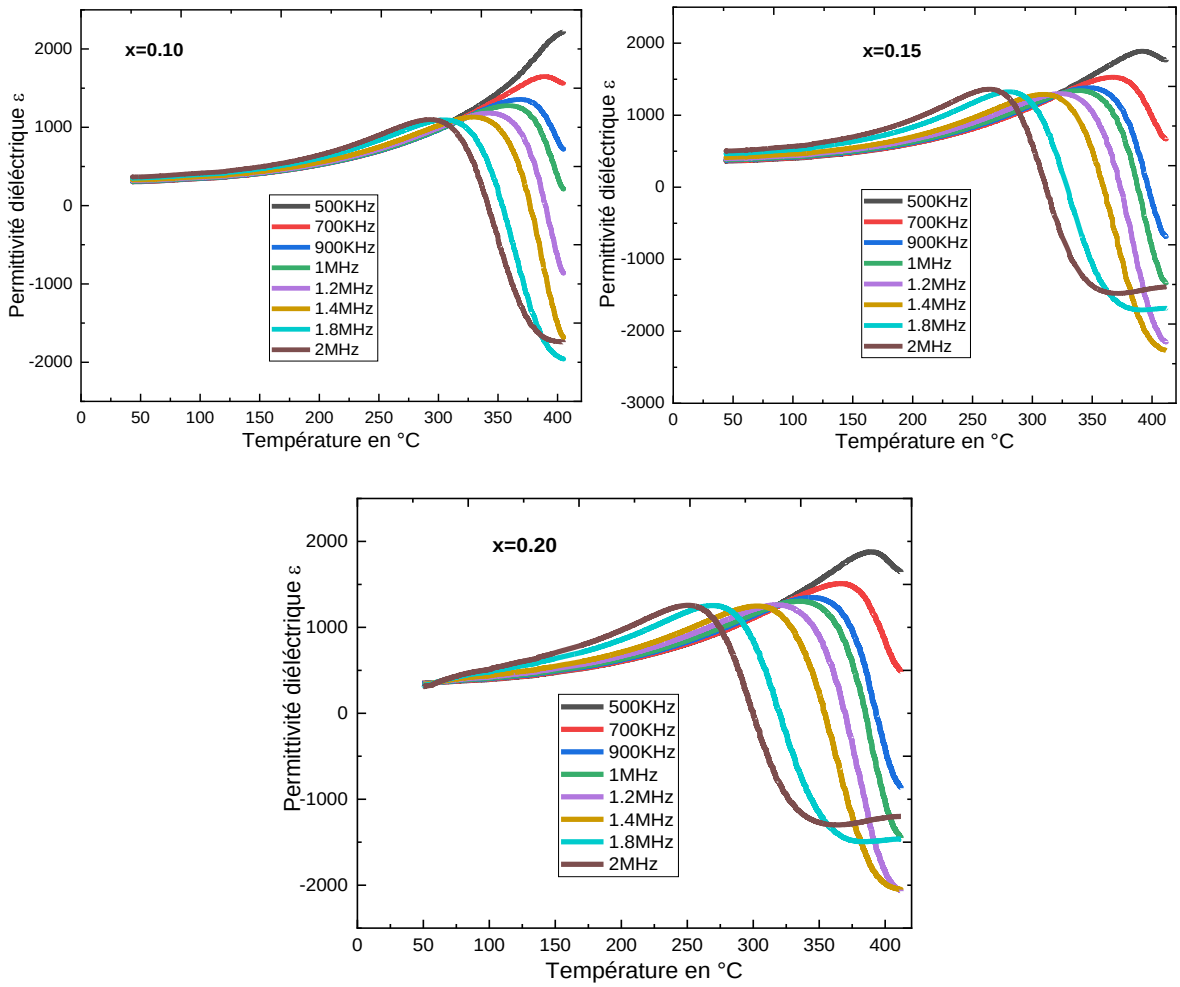


Figure II. 18 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à hautes fréquences pour les échantillons PFxZT

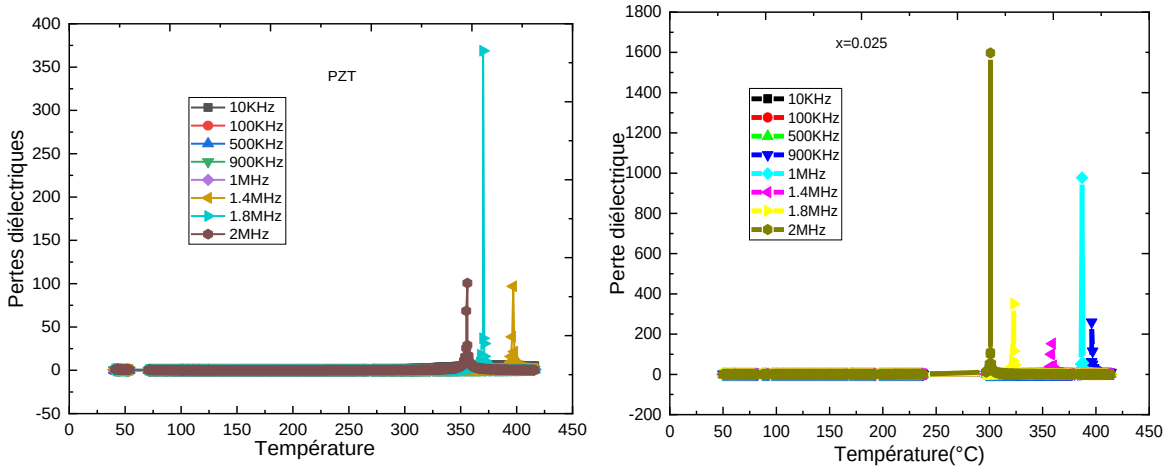
Tableau 8.Constante diélectrique maximale, Tc et Tm à différentes fréquences d'échantillons de PFxZT

Fréquences	1MHz		1.4MHz		1.8MHz	
x	Tm	ε_r max	Tm	ε_r max	Tm	ε_r max
x= 0.00	402	5877	377	4640	344	3787
x= 0.025	351	1760	316	1514	297	1178
x= 0.05	353	5383	312	4711	266	4071
x= 0.075	294	796	277	759	243	734
x= 0.10	355	1288	328	1154	300	1115
x= 0.15	333	1486	308	1310	279	1352
x= 0.20	330	1450	301	1256	267	1256

III.5.2 . Les pertes diélectriques en fonction de la température

La figure II.19 montre l'évolution des pertes diélectriques des céramiques PFxZT en fonction de la température à différentes fréquences. Les courbes montrent différentes anomalies dépendantes de la fréquence et la température.

Pour le PZT pur, les pertes diélectriques sont quasiment constantes dans les basses fréquences (f<1MHz) et pour des températures inférieures à 350°C, puis elles augmentent rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis elles diminuent rapidement et deviennent pratiquement constantes. L'augmentation des pertes diélectriques peut-être dû à la relaxation aux basses fréquence ou un phénomène de diffusion des porteurs de charges. Le maximum des pertes diélectriques se déplace vers les basses températures lorsque la fréquence augmente. On observe le même comportement que le PZT pur pour les échantillons x=0.05 et 0.10 alors que pour les autres valeurs de x, le maximum des pertes diélectriques est apparu à partir de la fréquence 900KHz. En revanche, les pertes diélectriques sont fortement dépendantes de la fréquence ; elles diminuent pour des fréquences et augmentent pour d'autres.



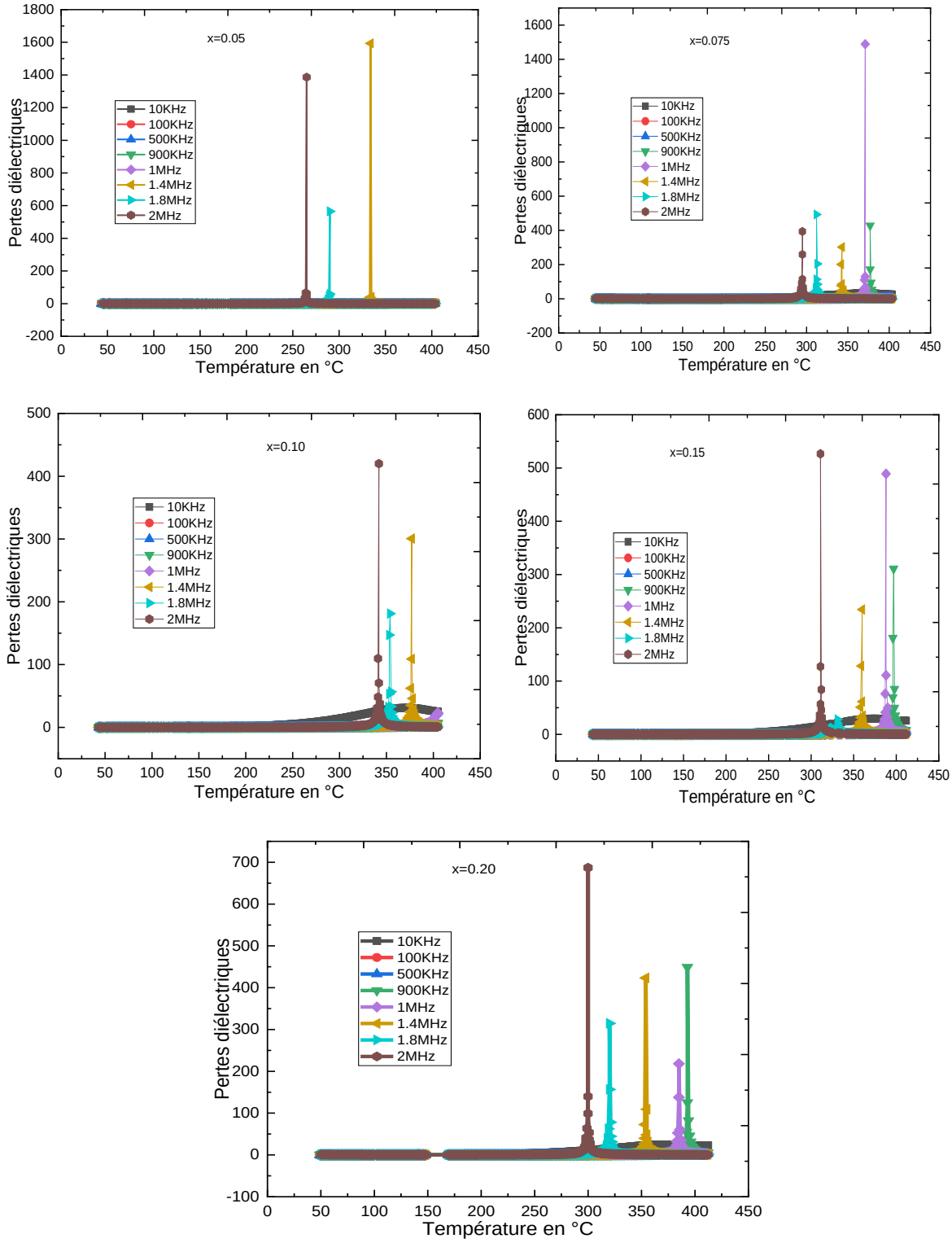


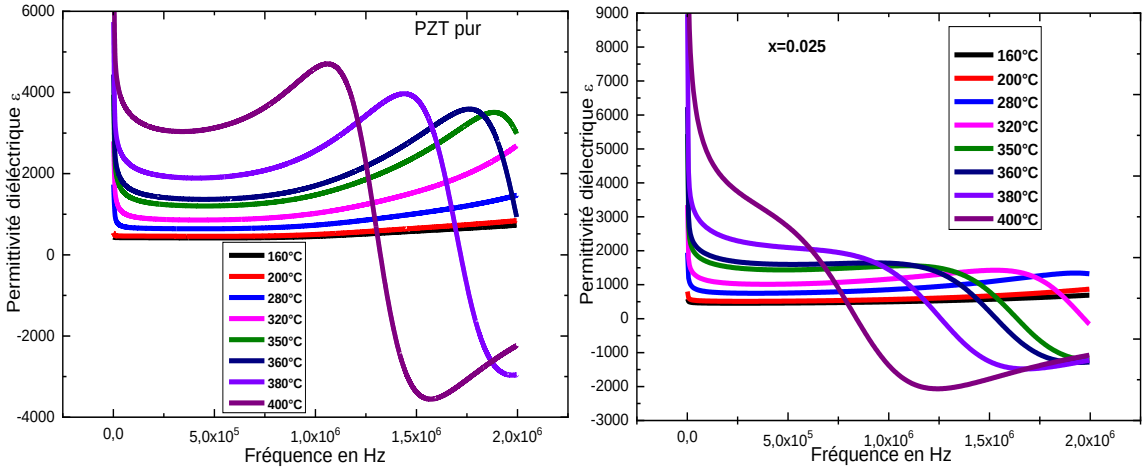
Figure II. 19 :Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les céramiques PFxZT

III.5.3 . Constante diélectrique en fonction de la fréquence

La figure II.20 montre la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence dans la plage de 100 Hz à 2 MHz à différentes températures pour les céramiques PFxZT avec (x=0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20).

Pour le PZT pur, la permittivité diélectrique diminue considérablement aux basses fréquences puis devient quasi constante jusqu'à 5.10^5 Hz, ce qui est typique des ferroélectriques classiques. Ensuite, la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la fréquence et atteint une valeur maximale correspondante à la fréquence dite de résonance (fr) puis elle diminue rapidement pour une fréquence dite antirésonance (fa) et ceux pour des températures supérieures à 320°C. Pour les températures inférieures à 320°C, le maximum de la constante diélectrique peut observer pour des fréquences supérieures à 2MHz. La fréquence de résonance augmente avec l'augmentation de la température et se déplace vers les basses fréquences. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [109][103][12].

Le même comportement que le PZT pur a été trouvé pour x=0.05, mais à partir de 380°C, le maximum de la permittivité diélectrique se déplace vers les hautes fréquence quand la température augmente indiquant la relaxation diélectrique[109][110]. Pour les autres échantillons (#0.00 et #0.05), la permittivité diélectrique (ε'_r) diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence et la valeur maximale devient plus faible par rapport à x=0.00 et x=0.05. Aux basses fréquences, la permittivité diélectrique élevée est attribuée à l'existence d'une polarisation des charges d'espace aux joints de grains, qui créent une barrière de potentiel, provoquant une valeur élevée de la constante diélectrique.



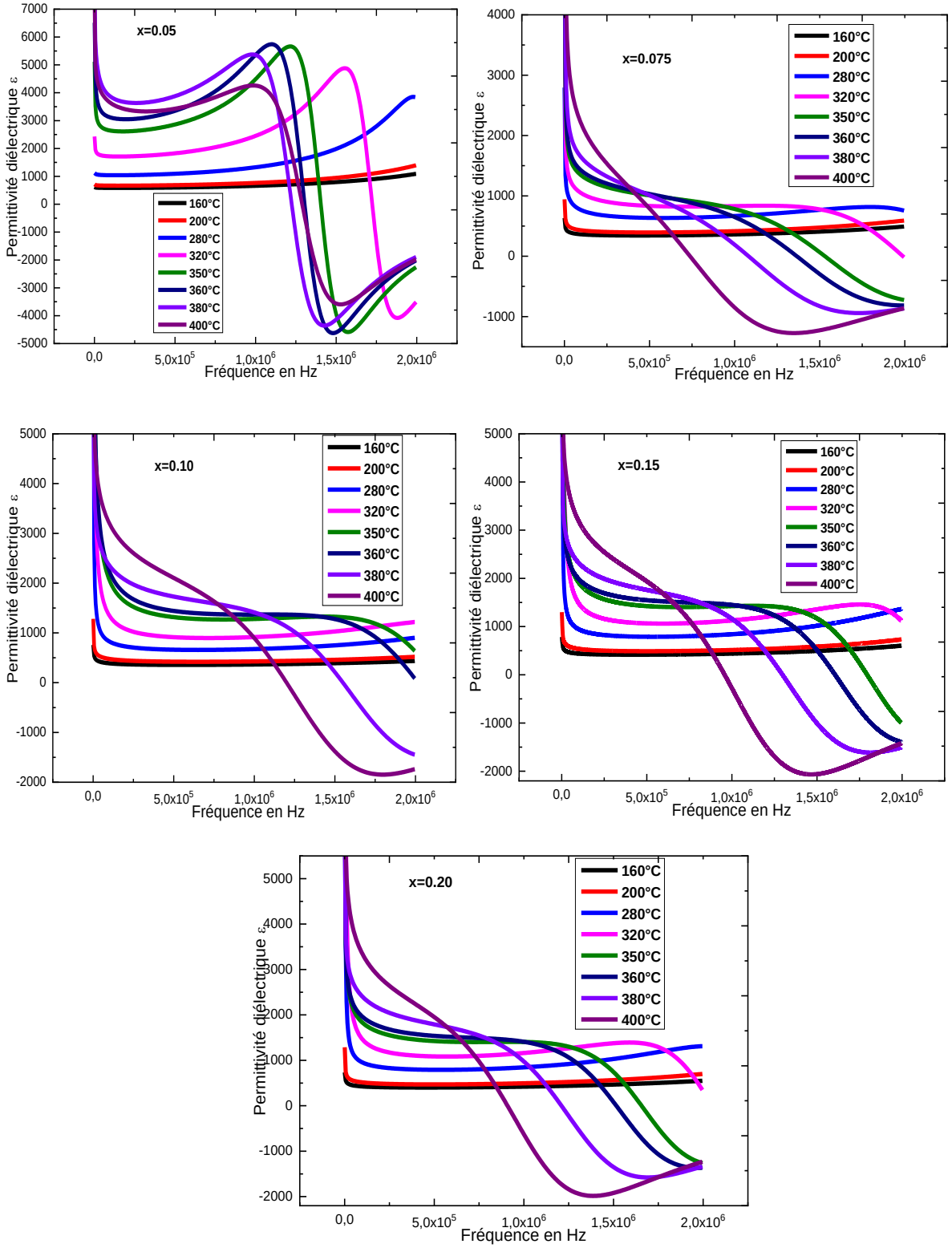


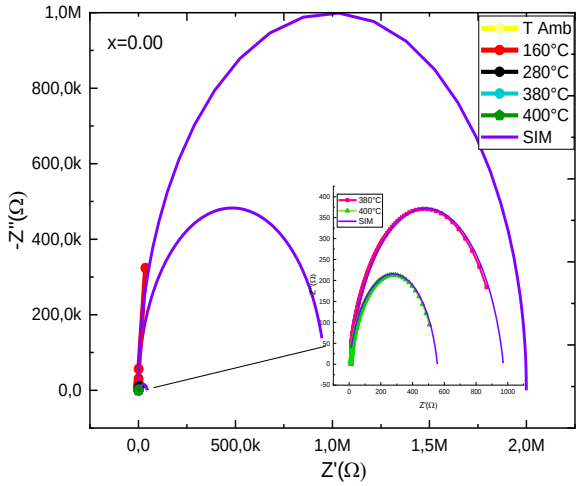
Figure II. 20 :Variation en fréquence de la permittivité diélectrique des céramiques PFxZT

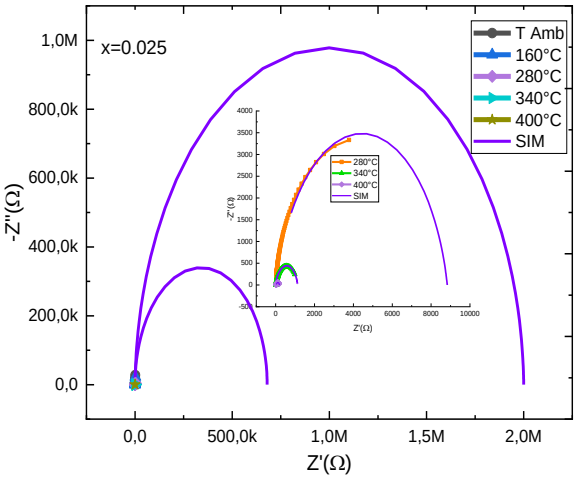
III.6 . Les propriétés électriques

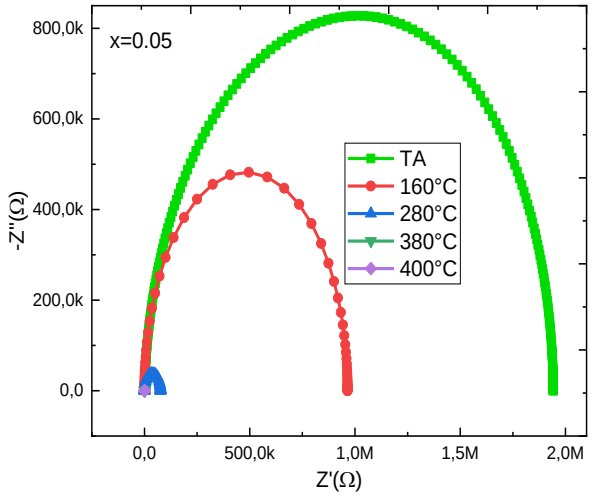
III.6.1 . Variation de Z″ en fonction Z′ pour les composés PFxZT

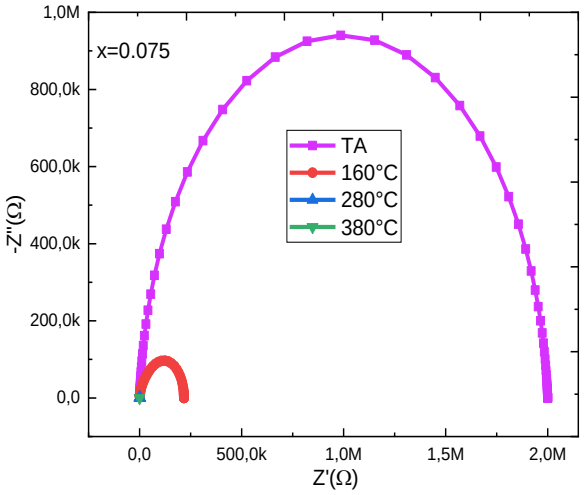
En vue de répondre à la question de l'impact du dopant Fe à différentes concentrations sur la conductivité électrique, nous avons effectué une analyse détaillée des réponses d'impédance en fonction de la température. La figure II.21 présente les diagrammes Cole-Cole donnant la partie imaginaire Z″ de l'impédance en fonction de sa partie réelle Z′ (Z″= f(Z′)) des céramiques PFxZT frittées à 1100° C pendant 4 h, allant de la température ambiante à 400°C dans une gamme de fréquences allant de 50 Hz à 2 MHz.

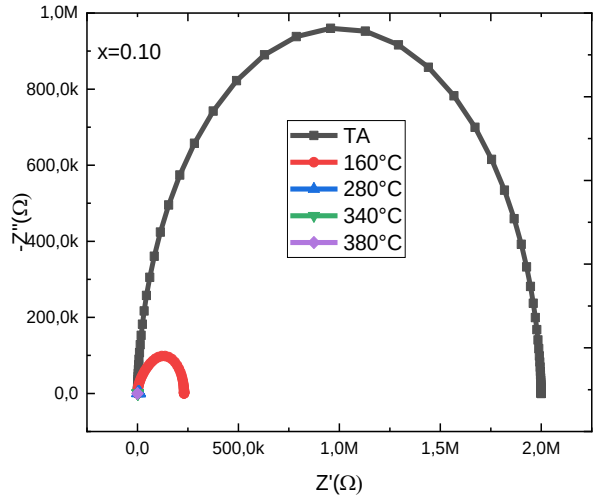
Les courbes du diagramme Cole-Cole montrent des demi-cercles pour tous les échantillons (x ≠0.05) dont le centre (rayon ≈ 1MHz) est situé sur l'axe réel ce qui traduit par un comportement de relaxation de type Debye [111][112]. Alors que pour x=0.05 la hauteur de l'arc de cercle est inférieure au rayon de semi cercle donc son centre est au-dessous de l'axe des abscisses donc la relaxation est de type non-Debye. Pour x=0.00, nous observons que le rayon augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 160 °C puis diminue pour les autres températures. La décroissance du rayon indique le comportement du coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) des matériaux, tandis que le comportement du coefficient de résistivité thermique positif (PTCR) est indiqué par l'augmentation du rayon [113][84][114], [115]. Un phénomène similaire est rapporté dans plusieurs systèmes ferroélectriques dopés par des donneurs tels que $BaTiO_3$, KNO [116]–[118] qui présentent un comportement semi-conducteur. Pour les céramiques dopées au fer. Le rayon des demi-cercles diminue avec l'augmentation de la température. Ce résultat suggère un coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) dans nos échantillons.

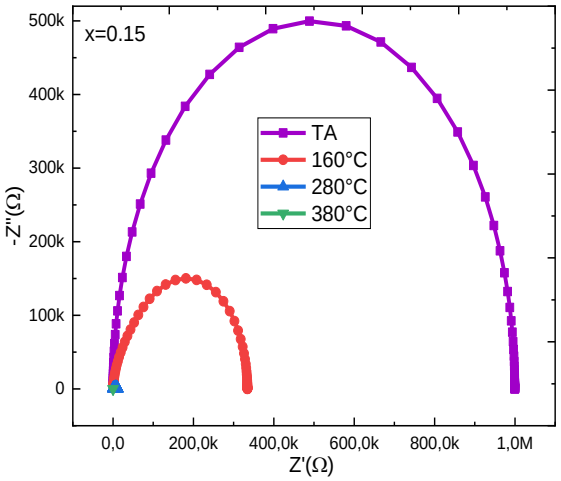

x=0.00
T Amb
160°C
280°C
380°C
400°C
SIM
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
1,0M
800,0k
600,0k
400,0k
200,0k
0,0
500,0k
1,5M
2,0M


x=0.025
T Amb
160°C
280°C
340°C
400°C
SIM
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
1,0M
800,0k
600,0k
400,0k
200,0k
0,0
500,0k
1,5M
2,0M


x=0.05
TA
160°C
280°C
380°C
400°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
800,0k
600,0k
400,0k
200,0k
0,0
500,0k
1,0M
1,5M
2,0M


x=0.075
TA
160°C
280°C
380°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
1,0M
800,0k
600,0k
400,0k
200,0k
0,0
500,0k
1,5M
2,0M


x=0.10
TA
160°C
280°C
340°C
380°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
1,0M
800,0k
600,0k
400,0k
200,0k
0,0
500,0k
1,5M
2,0M


x=0.15
TA
160°C
280°C
380°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
500k
400k
300k
200k
100k
0
0,0
200,0k
400,0k
600,0k
800,0k
1,0M

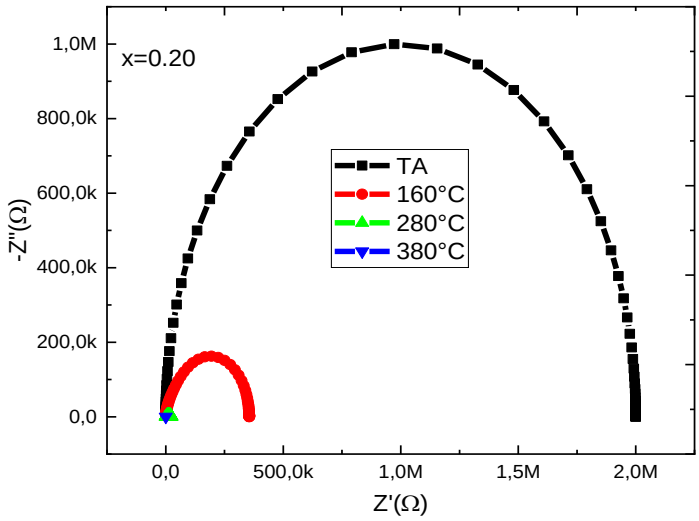


Figure II. 21 :Variation de la partie réelle et imaginaire de l'impédance avec la température des matériaux PFxZT

Le mécanisme électrique qui se manifeste à l'intérieur de l'échantillon est modélisé par des circuits équivalents en ajustant les données d'impédance à l'aide du logiciel d'analyse des données EIS (spectroscopie d'impédance électrochimique). La figure II.22 montre les spectres d'impédance complexe (tracé de Nyquist) pour les céramiques PFxZT à 380°C. Les courbes sont ajustées en utilisant deux circuit parallèles [(R1, C1), (R2, CPE1)] (figure II.20). Les valeurs des paramètres ajustés (R_b, Rgb) sont regroupées dans le tableau 9 pour tous les échantillons. Nous remarquons que la résistivité des joints de grain et la résistivité des grains varient en oscillation avec l'augmentation de la teneur en Fe.

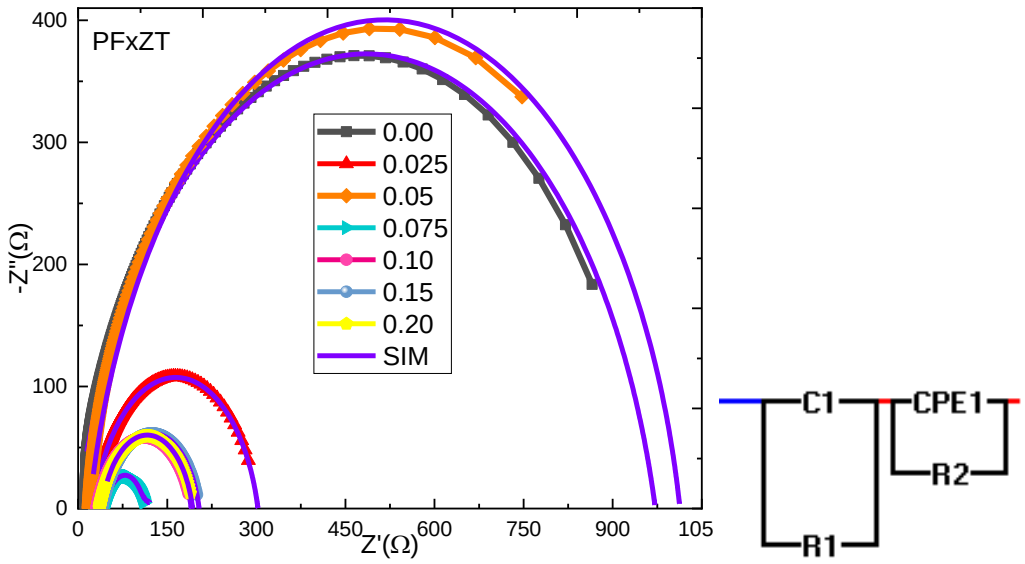


Figure II. 22 :Diagramme Cole Cole et circuit équivalent des céramiques PFxZT à T=380°C.

Tableau 9.Valeurs de la résistance du grain (Rg), la résistance du joint grain (Rgb)

%Fer	Rg/ (Ω)	Rgb/(Ω)
x=0.00	13.26	958.54
x=0.025	25.794	277
x=0.05	18.68	994.57
x=0.075	39.74	99
x=0.10	37.713	153
x=0.15	47	156.6
x=0.20	40	152.7

III.6.2 . Etude de la conductivité

La conductivité électrique a été calculée à partir des données diélectriques à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' = \sigma_{DC} A \omega^n \qquad (II.3)$$

Où f est la fréquence (Hz), ε_0 est la permittivité du vide (8.85 10^{-12} F/m) et ε'' est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. A est un paramètre dépendant de la température et $0<n<1$ est l'exposant de la loi de puissance, σ_{DC} est le conductivité continue et $\omega = 2\pi f$ est la *pulsation* angulaire.

Jonscher a montré que les porteurs de charge jouent un rôle dans les propriétés diélectriques du matériau [119]. Les charges électriques du matériau, qui peuvent se déplacer sur un niveau localisé dans la bande libre et contribuer à un processus de conduction DC d'une part. D'autre part, le champ externe, peut déplacer ces charges localisées autour de leur position initiale sans stimuler les niveaux de la bande libre. L'évolution de la conductivité dépendante de la fréquence est présentée dans figure II.23. La ligne horizontale marquée 'conduction DC' représente la réponse en courant continu attendue. La partie basse fréquence suit une autre loi de puissance fractionnaire du type de l'équation II.3 avec un exposant beaucoup plus petit n_{LFD}, pour LFD (low-frequency dispersion) c'est à dire une dispersion aux basses fréquences. Ce phénomène de dispersion caractérise un transport très lent de porteurs de charge électrique à travers le volume du matériau diélectrique qui ne circulent pas dans le circuit électrique extérieur mais qui viennent au contraire s'accumuler aux interfaces matériau-électrodes.

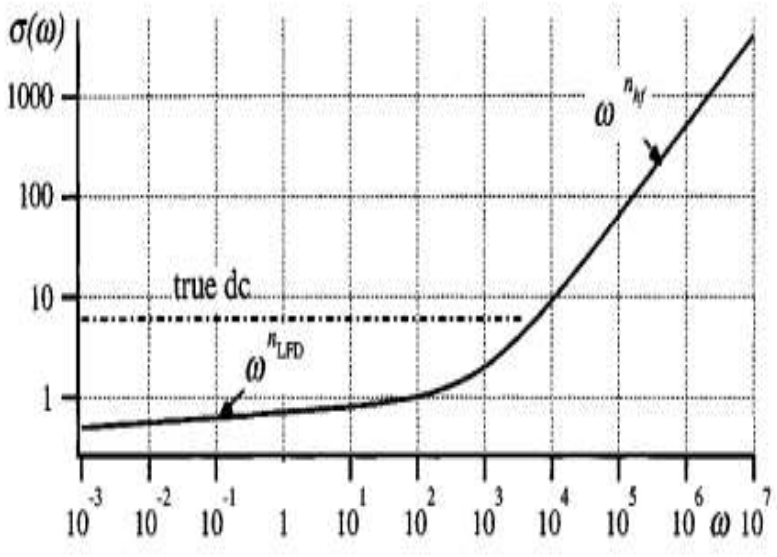


Figure II. 23 :Evolution de σAC en fonction de la fréquence dans les matériaux diélectriques [119].

La figure II.24 montre la variation de la conductivité en fonction de la fréquence, à différentes températures pour les matériaux PFxZT avec (x=0.0 ; 0.025; 0.05; 0.075; 0.10; 0.15 et 0.20). Pour le PZT pur et pour des températures ≤200°C, nous observons que la conductivité augmente quasi linérement avec l'augmentation de la fréquence. L'augmentation de la valeur de la conductivité σ_{AC} avec l'augmentation de la fréquence est due au désordre des cations entre les sites voisins. Au-delà de la température 200°C, la conductivité augmente légèrement dans la région des basses fréquences, et augmente de façon rapide dans la région des hautes

fréquences. Nous notons aussi qu'avec l'augmentation de la température, la conductivité augmente et tend vers la zone constante (indépendante de la fréquence).

Ce type de la dépendance de la conductivité ionique en fonction de la fréquence pour les températures (Tamb, 120°C et 200°C) est relié à la loi de Jonscher montré dans la formule :

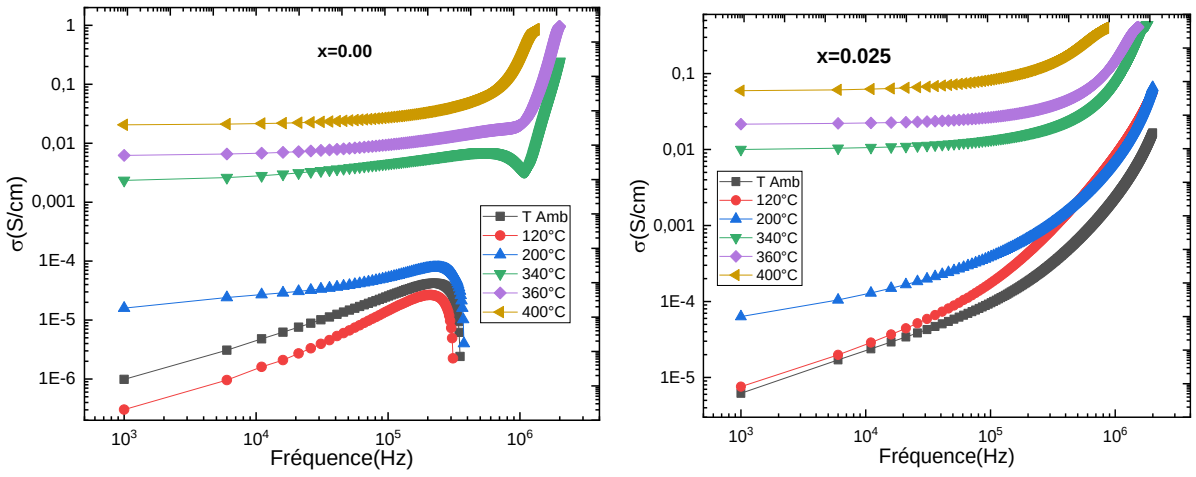
$$\sigma = A\omega^{n} \qquad (II.4)$$

alors que pour les autres température l'évolution de la conductivité suit la loi de Jonscher de la forme :

$$\sigma = \sigma_{DC} + A1\omega^{n1} + A2\omega^{n2} \qquad (II.5)$$

Pour les échantillons dopés et dans la région des basses fréquences, la conductivité augmente quand la fréquence augmente et tend vers la zone stable de la conductivité quand la température augmente. Au-delà de cette zone, elle augmente délicatement puis rapidement dans les hautes fréquences. Ce comportement est lié à la loi décrite dans la figure II.24.

Le tableau 10 représente les valeurs des paramètres d'ajustement n1, n2, A1, A2 et σ_{DC} pour les différentes températures. La variation du paramètre "n" avec la température est utilisée pour déterminer le mécanisme de conduction. Nous observons d'après le tableau 10 que le paramètre n1 est inférieur à 1 alors que n2 est supérieur à 1. D'après Funke [120], n1 ≤ 1 signifie que le mouvement de saut implique un mouvement de translation avec un saut soudain, alors que n2 > 1, signifie que le mouvement implique des sauts localisés sans que l'espèce ne quitte le voisinage. Quand le taux de fer et la température augmentent, ces exposants changent de manière oscillatoire, ce qui indique que la caractéristique de conductivité des matériaux PFxZT est déterminée par le mécanisme de saut de barrière corrélé[121].



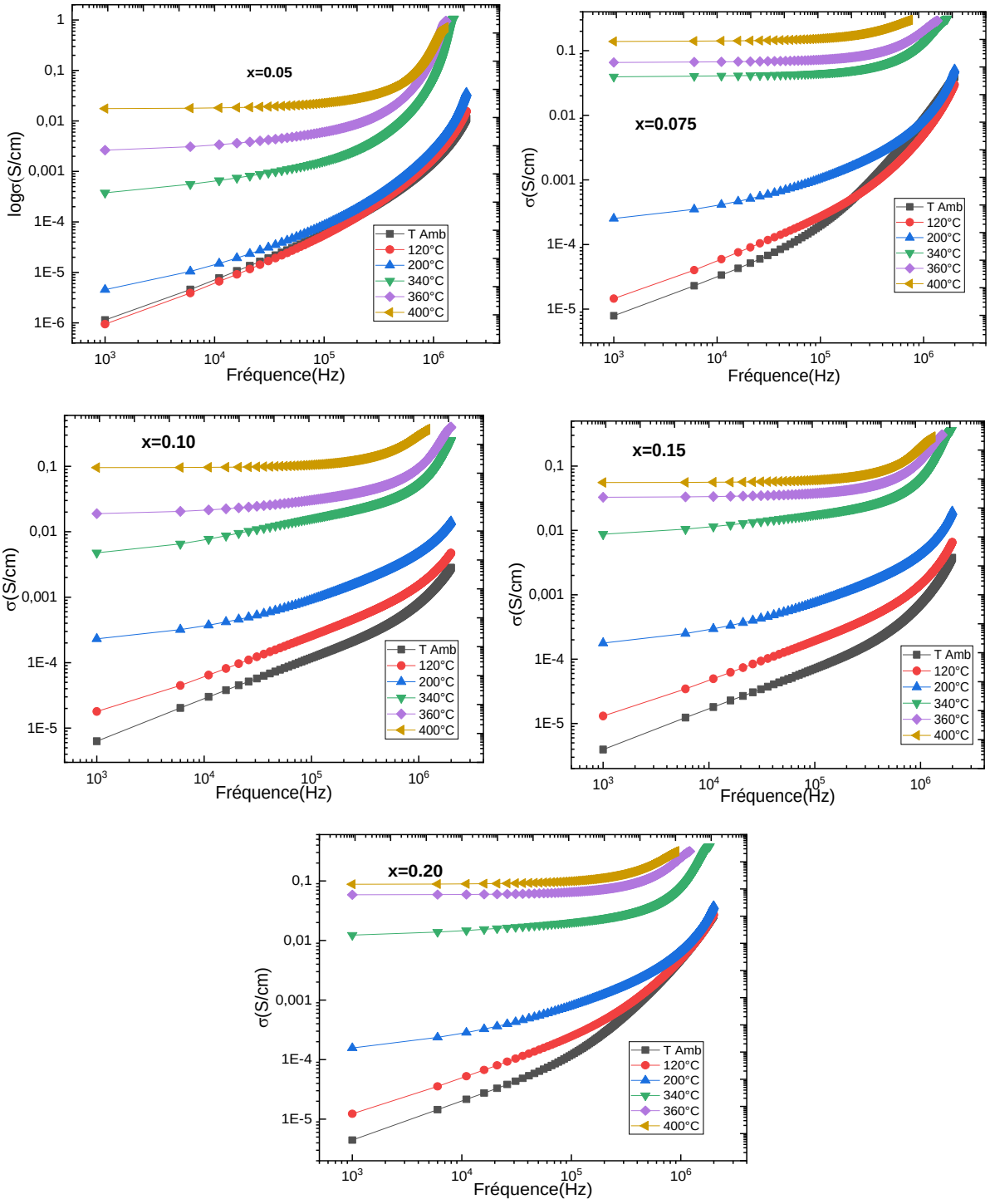


Figure II. 24 :Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour les échantillons PFxZT

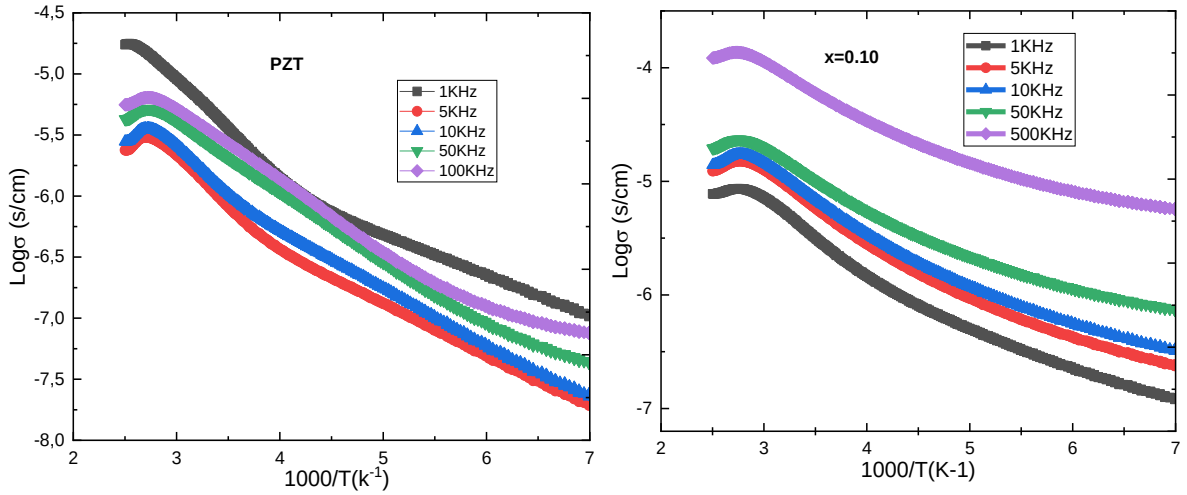
Tableau 10.Les valeurs des paramètres d'ajustement n1, n2, A1, A2 et σ_{DC} à différentes températures pour les céramiques PFxZT à différentes valeurs de x

		x=0.00	x=0.025	x=0.05	x=0.075	x=0.10	x=0.15	x=0.20
T. A	**σAC**	3.40 E-7	3.62 E-6	9.39 E-7	6.90 E-9	6.47 E-6	6.41 E-6	4.52 E-6
	A 1	7.64 E-10	8.89 E-9	1.08 E-10	1.53 E-9	1.09 E-8	2.35 E-9	8.78 E-10
	n 1	0.77	0.68	0.98	0.87	0.69	0.76	0.87
	A2		-13.18	-16.43	-13.31	-10.92	-14.20	-14.44
	n2		1.75	2.27	1.87	1.31	1.85	2
120°C	**σAC**	1.9 E-7	8.73 E-7	6.19 E-7	5.14 E-6	1.22 E-5	1.26 E-5	5.81 E-6
	A1	2.6 E-11	3.64 E-10	9.65 E-11	1.96 E-8	2.63 E-8	1.39 E-8	1.21 E-8
	n 1	0.997	0.97	0.98	0.71	0.68	0.70	0.73
	A2		-14.5	-21.27	-14.89	-11.09	-12.60	-14.43
	n2		2	3	2.1	1.32	1.63	2
200°C	**σAC**	1.91 E -5	5.28 E-5	3.76 E-6	2.12 E-4	2.4 E-4	1.75 E-4	1.32 E-4
	A 1	5.63 E-6	4.16 E-8	5.14 E-10	1.69 E-7	3.23 E-8	4.04 E-8	7.78 E-8
	n 1	0.31	0.67	0.89	0.63	0.74	0.71	0.67
	A2		-16.50	-17.04	-14.25	-9.49	-10.70	-12.60
	n2		2.39	2.42	2	1.20	1.40	1.75
340°C	**σAC**	0.00203	0.00998	2.80 E-4	0.039	0.0025	0.0076	0.010
	A1	3.12 E-6	9.91 E-8	8.76 E-7	3.49 E-6	5.89 E-5	3.15 E-5	6.50 E-5
	n1	0.50	0.78	0.54	0.54	0.40	0.43	0.37
	A2		-17.54	-19	-9.46	-11.03	-16.31	-16.26
	n2		2.74	3	1.43	1.63	2.51	2.52
360°C	**σAC**	0.00601	0.0215	0.0023	0.065	0.018	0.033	0.035
	A 1	5.37 E-7	7.54 E-8	1.87 E-6	4.38 E-6	5.43 E-6	7.90 E-9	1.52 E-7
	n 1	0.65	0.82	0.56	0.54	0.57	0.99	0.78
	A 2		-14.82	-29.66	-6.65	-10.85	-12.24	-11.14

	n2		2.33	4.84	0.99	1.64	1.88	1.72
400°C	**σAC**	0.020	0.0691	0.0175	0.138	0.09	0.055	0.088
	A1	2.43 E-8	1.14 E-7	1.55 E-8	5.51 E-7	1.06 E-8	3.67 E-9	8.46 E-9
	n1	0.93	0.91	0.95	0.76	1	1	1
	A2	-5.82	-7.26	-18.33	-3.46	-5.76	-8.78	-6.04
	n2	0.85	1.16	2.96	0.49	0.87	1.34	0.92

III.6.3 Etude de la conductivité en fonction de la température des céramiques PZTFx

La figure II.25 montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température à différentes fréquences pour les échantillons PFxZT (x = 0.00,0.10 et 0.20 à titre d'exemple). La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température. Le comportement de la conductivité dc en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius [122]. Pour le PZT pur, nous observons qu'avec l'augmentation de la fréquence la conductivité diminue jusqu' à 5KHz puis augmente. Pour x=0.10 et x=0.20, la conductivité augmente avec l'augmentation de la fréquence, ce qui montre une dispersion de la conductivité avec la fréquence. Dans les basses températures, cette dispersion est réduite et toutes les courbes pour les différentes fréquences montrent une tendance à fusionner à des températures élevées. L'augmentation de la conductivité avec la fréquence et la température résulte des charges d'espace.



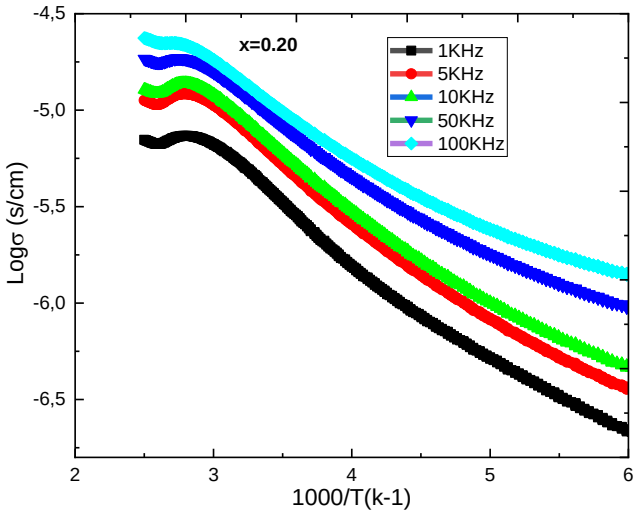
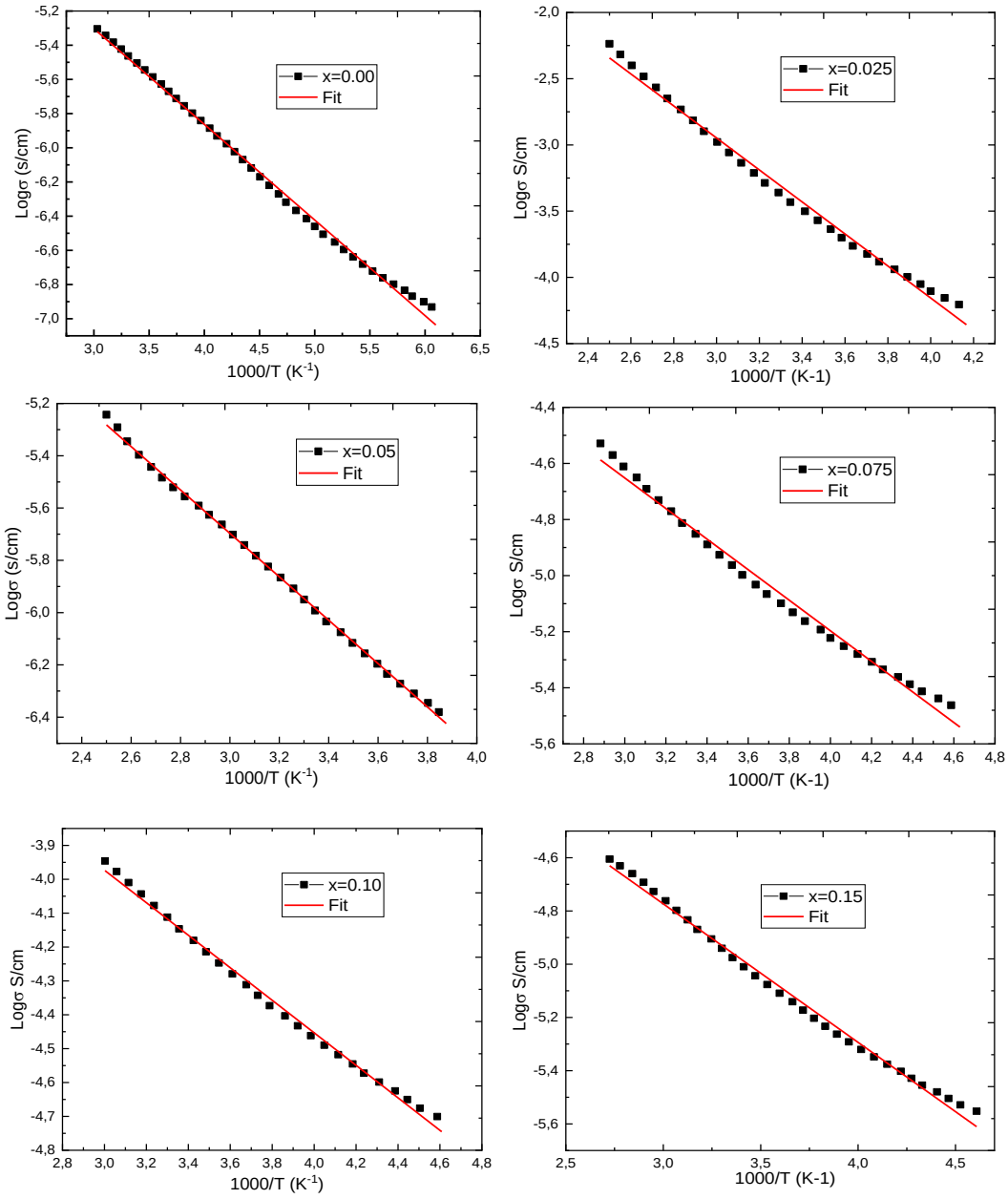


Figure II. 25 : Variation de la conductivité alternative en fonction de la température à différentes fréquences des céramiques PFxZT (x = 0.00, 0.10 et 0.20).

L'énergie d'activation (Ea) des échantillons est calculée à partir de la dépendance à la température de la conductivité à 100 kHz en utilisant l'équation d'Arrhenius. L'énergie d'activation est calculée en traçant la courbe entre log σ_{ac} et $10^3/T$ et en évaluant la pente de la ligne droite et les résultats sont montrés dans la figure II.26. La dépendance de la conductivité en fonction de la température montre que la conduction électrique dans le matériau est un processus activé par la chaleur[123].


x=0.00
Fit
Logσ (s/cm)
1000/T (K-1)
x=0.025
Fit
Logσ S/cm
1000/T (K-1)
x=0.05
Fit
Logσ (s/cm)
1000/T (K-1)
x=0.075
Fit
Logσ S/cm
1000/T (K-1)
x=0.10
Fit
Logσ S/cm
1000/T (K-1)
x=0.15
Fit
Logσ S/cm
1000/T (K-1)

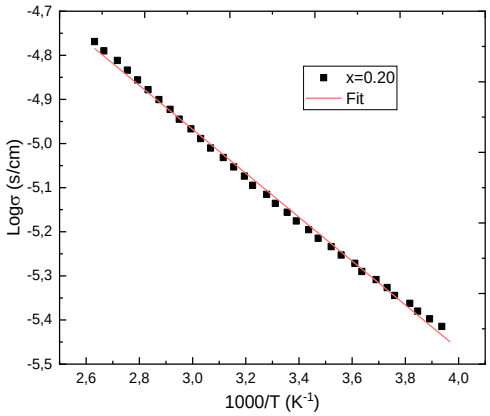


Figure II. 26 : Énergie d'activation (Ea) des céramiques PFxZT obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius.

La figure II.27 et le tableau 11 montre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer. Pour toutes les céramiques, l'énergie d'activation Ea est positive ce qui indique qu'un grand nombre d'électrons sont présents à l'interface des échantillons. Les valeurs de l'énergie d'activation sont comprises entre 0.098 et 0.23. La faible valeur de Ea dans toutes les céramiques suggère la présence d'un processus de conduction intrinsèque ayant lieu dans le PZT. Nous remarquons que l'énergie d'activation augmente de x=0.00 à 0.025, au-delà de x=0.025 elle présente une diminution relative. La diminution de Ea avec l'augmentation du taux de Fe implique une augmentation de la mobilité des charges spatiales [124]. La valeur de Ea pour x=0.025, est plus proche à l'activation énergie requise pour le processus de conduction aux joints de grains. À basse température, les lacunes d'oxygène présentent une faible mobilité ; mais, avec l'augmentation de la température, elles sont activées et contribuent au comportement électrique observé. En effet, l'énergie d'activation obtenue peut être associée à des vacances d'oxygène monoionisées [125][126].

Tableau 11 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PFxZT à 100 kHz

Valeurs de x	Energie d'activation (eV)
x=0.00	0.11
x=0.025	0.23
x=0.05	0.16
x=0.075	0.10
x=0.10	0.095
x=0.15	0.10
x=0.20	0.098

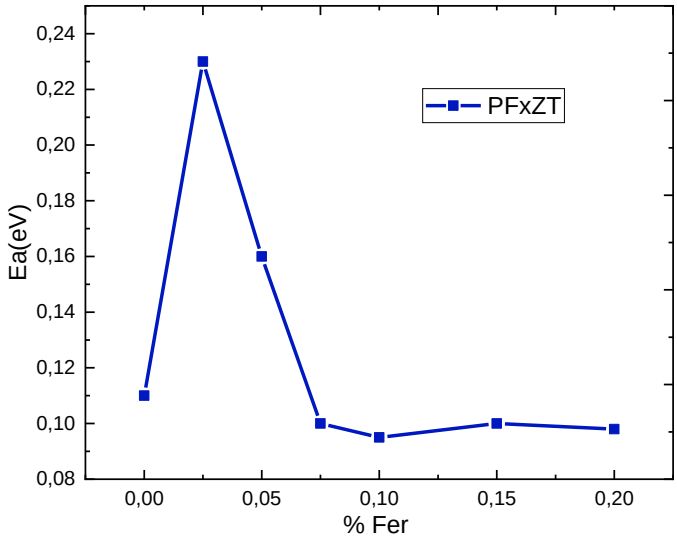


Figure II. 27: Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques PFxZT

IV . Caractérisations physico-chimiques des matériaux (PZTFx)

IV.1 . Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X

La figure II.28 a illustre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des poudres de (PZTFx) avec (x=0.0 ; 0.025; 0.05; 0.075; 0.10; 0.15; 0.20) calcinées à 700 °C pendant 4 heures. Les diffractogrammes DRX montrent que les poudres PZTFx cristallisent dans la phase pure sans présence de pics secondaires. Cela suggère que les atomes de Fe^{2+} sont incorporés avec succès dans le système PZT. Le zoom du pic le plus intense (110) des échantillons PZTFx schématisé dans la figure II.28 b montre un déplacement en zig zag de la position du pic, c'est à dire qu'il se déplace vers les bas angles pour des valeurs de x et vers les angles élevés pour d'autres. Ce type de déplacement est probablement due à la substitution des ions Zr^{4+} / Ti^{4+} par l'ion Fe^{2+} à la base de la préparation, mais il est également possible qu'il est attribué à la substitution de Pb^{2+} par Fe^{2+}. Ces résultats sont bon concordance avec ceux de la littérature[127][128].

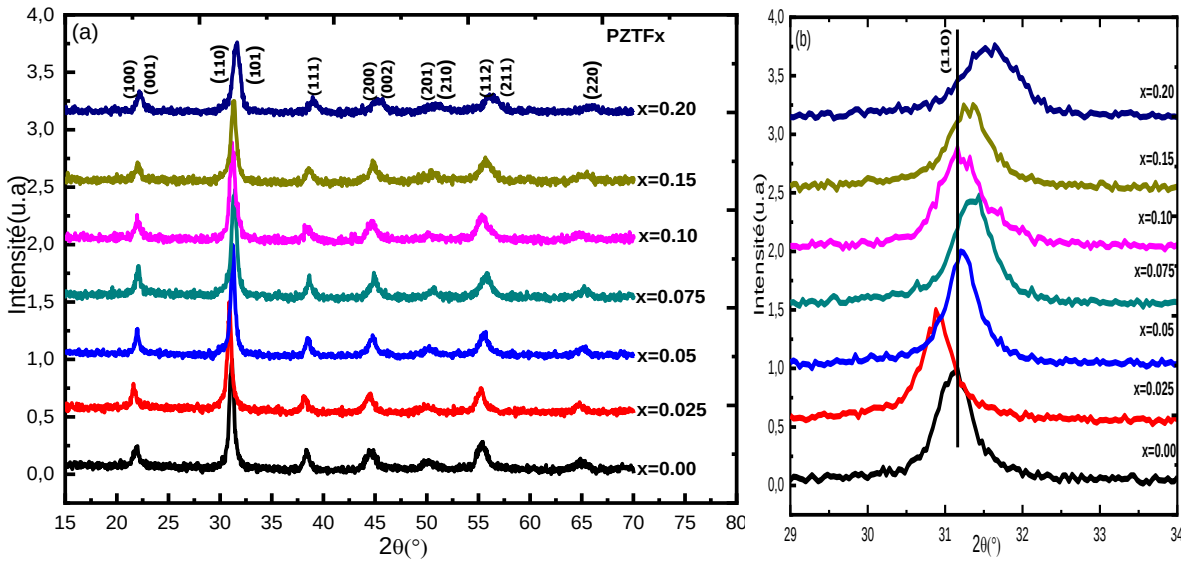
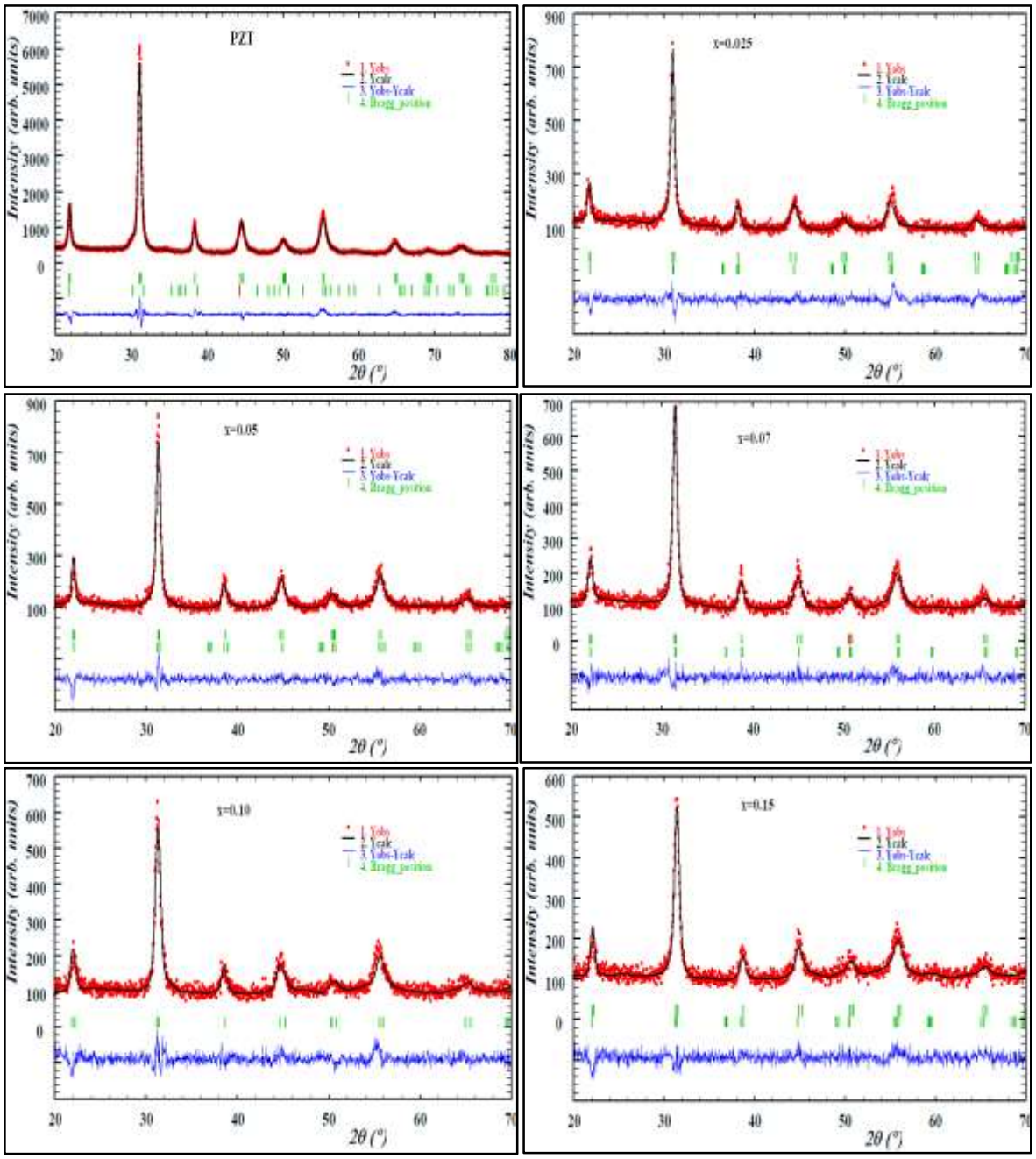


Figure II. 28 :a. Diagrammes XRD et b. Zoom du pic (110) dans la gamme 2θ de 29-34°des échantillons PZTFx calcinés à 700 °C pendant 4h

Pour déterminer la structure des poudres PZTFx, nous avons affiné toutes les données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Fullprof et en considérant les groupes spatiaux P4mm et R3c. La fonction pseudo-Voigt a été utilisée pour définir les profils des pics. Les résultats de l'affinement Rietveld pour les poudres PZTFx (x=0 ; 0.025; 0.05; 0.075; 0.10 ; 0.15 et 0.20) calcinées à 700 °C pendant 4h sont présentés dans la figure II.29.

Comme on peut le constater à partir des résultats de l'affinement (figure II.29 et tableau 12), l'affinement de Rietveld indique un mélange de deux phases cristallines rhomboédrique (R3m) et tétragonale (P4mm) pour tous les échantillons avec une variation en pourcentage de phases.


PZT
x=0.025
x=0.05
x=0.07
x=0.10
x=0.15
Intensity (arb. units)
2θ (°)

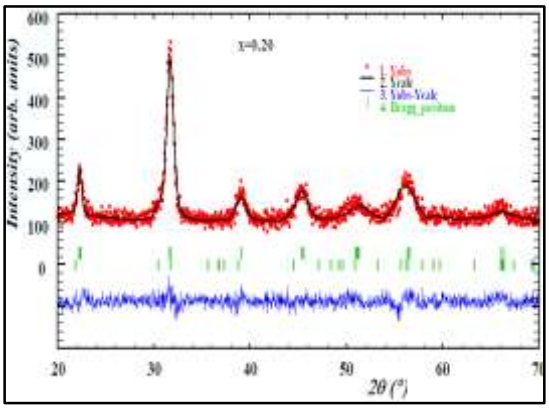


Figure II. 29 :Raffinement de Rietveld du diagramme XRD pour les échantillons de PZTFx calcinés à 700°C/4h.

Le tableau 12 indique les paramètres de la maille, le facteur de la qualité de l'ajustement (χ^2), et les valeurs des facteurs R (Rp, Rwp,) calculés à partir de l'affinement de Rietveld en fonction de la teneur en fer.

Tableau 12.Les paramètres de mailles (a,c) et les valeurs Rp, R_{WP}, $\chi 2$ pour les structures des céramiques PZTFx (0≤x≤0.20).

x	Tetr			Rhom			Rp	R_{wp}	χ^2
	Paramètres (a, c)	V(Å^3)	%	Paramètres (a, c)	V (Å^3)	%			
x=0.00	a=4.0402 c=4.1098	67.08	51.58	a= 5.7510 c=14.1262	404.62	48.42	3.92	4.97	1.12
x=0.025	a=4.0736 c=4.1194	68.36	95.41	a=5.7725 c=14.1946	409.62	4.59	8.38	10.6	1.43
x=0.05	a=4.0324 c=4.0610	66.03	76.42	a=5.7300 c=13.8989	395.21	23.58	7.82	9.95	1.30
x=0.075	a=4.0370 c=4.0059	65.28	81.06	a=5.6939 c=13.9257	391.00	18.94	7.51	9.47	1.14
x=0.10	a=4.0626 c=4.0056	66.11	97.34	a=5.7216 c=13.7214	389.01	2.66	8.70	10.9	1.41
x=0.15	a=4.0417 c=4.0077	65.47	85.87	a=5.7370 c=13.9696	398.19	14.13	8.52	10.8	1.49
x=0.20	a=4.0026 c=3.9816	63.78	97.68	a=5.6554 c=14.7054	407.31	2.32	7.89	10.1	1.32

D’après le tableau 12, on observe que lorsque le taux de fer augmente :

- Pour la structure tétragonale, le paramètre de maille c est diminué relativement, alors que le paramètre ′a′ montre une variation oscillatoire. Ceci peut être dû aux fluctuations de composition et au désordre substitutif dans l'arrangement des cations dans un ou plusieurs sites cristallographiques de la structure PZT (Pb^{2+}, Zr^{4+}ou Ti^{4+}), ce mode de variation dans les paramètres de la maille est également trouvé par J.A.Sanchez Caceres et al qui ont étudié les composés $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ dopés à l'erbium à la place de Pb et de Zr/Ti [129].
- Pour la phase rhomboédrique, on observe que les paramètres ′a′ et ′c′ montrent une réduction par rapport à l'échantillon PZT non dopé. La diminution des paramètres de maille est attribuée au fait que le fer de rayon ionique 0.76 Å, substitut un autre atome de rayon ionique plus grand en l'occurrence le Pb de rayon ionique 1.2Å.

Par ailleurs, les valeurs de Rp, Rwp, pour tous les échantillons sont supérieurs à 3.92, 4.97 respectivement et la variation du chi-carré ($\chi 2$) est comprise entre 1.12 et 1.49 en fonction de la concentration en fer, ce qui confirme un bon affinement de nos échantillons. De même, le résultat de l'affinement de Rietveld révèle aussi une variation en pourcentage de phase quand le taux de fer augmente, pour x= 0.05, la phase tétragonale est mélangée de 76.42% et la phase rhomboédrique de 23.58% (tableau 12), ces résultats confirment l'existence de la frontière de phase morphotropes dans tous les matériaux PZTFx avec une dominance de la phase tétragonale.

En comparant ces résultats de DRX avec ceux trouvés dans le cas des échantillons PFxZT, une variation oscillatoire a été trouvée au niveau des paramètres de mailles et de la pureté des deux phases. Les pourcentages de phases montrent une faible valeur de la phase rhomboédrique (4.59%) pour x=0.025 dans le cas des échantillons PZTFx qui est de l'ordre de 60.56% pour les échantillons PFxZT. Et pour x=0.10, la valeur est de l'ordre 2.66% et 17.43% pour les échantillons PZTFx et PFxZT respectivement. La phase tétragonale reste dominantes dans les deux matériaux.

Evolution du volume en fonction de la teneur en fer des échantillons PZTFx

Nous avons tracé sur la figure II.30 l'évolution du volume des deux mailles en fonction du taux de fer. Cette figure montre que pour la structure rhomboédrique, le volume augmente jusqu'à x=2.5%, diminue rapidement jusqu'à 10% puis augmente de nouveau. Pour la phase tétragonale, le volume de la maille suit la même évolution que la phase rhomboédrique pour $0 \leq x \leq 0.075$, mais au-delà il augmente jusqu'au x=0.10 puis diminue. Ces changements de

volume en fonction de la teneur en fer sont attribués aux changements causés par la structure électronique et le rayon entre les ions Pb^{2+}, Zr^{4+}, Ti^{4+} et Fe^{2+}.Pour la structure rhomboédrique le volume a suivi la même évolution de x=0.00 à x=0.05 et de x=0.15 à x=0.20 pour les échantillons PFxZT et PZTFx, alors que le volume de la phase tétragonale diminue de x=0.025 à x=0.075 pour PZTFx et augmente pour PFxZT, puis il oscille au-delà de x=0.075.

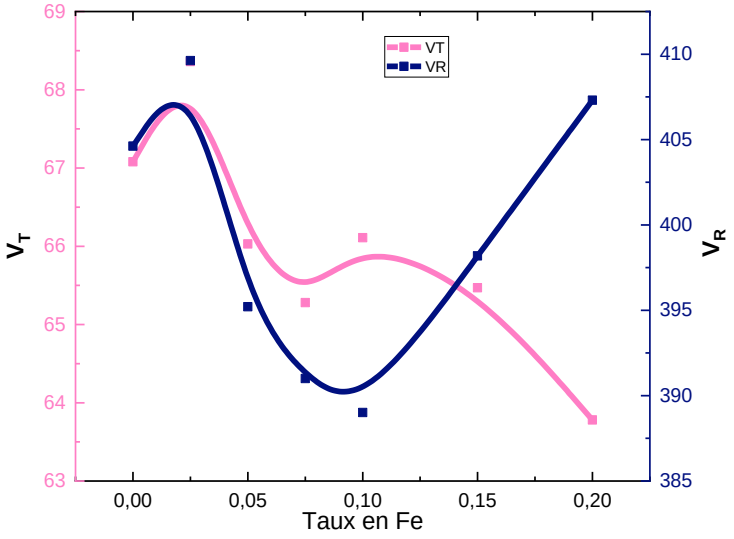


Figure II. 30 :Evolution de volume des mailles (rhom+tetr) des matériaux PZTFx

L'évolution de la taille des grains des échantillons PZTFx

Le pic de diffraction le plus intense (110) est utilisé pour estimer l'évolution de la taille des cristallites pour différentes compositions comme le montre le tableau 13 et la figure II.31. La taille des cristallites diminue avec l'augmentation du dopage au Fe, Ceci peut être expliqué par le fait que le fer présente un rayon ionique (0.76 Å) plus proche que celui de Zr (0,72Å). Le même résultat a été trouvé dans la première partie de ce chapitre d'où on a substitué le PZT par le fer dans le site de Pb.

Tableau 13.Taille des grains des poudres PZTFx

X%	0	2.5	5	7.5	10	15	20
Taille des grains (nm)	17.83	14.95	14.67	12.49	10.85	11.30	9.22

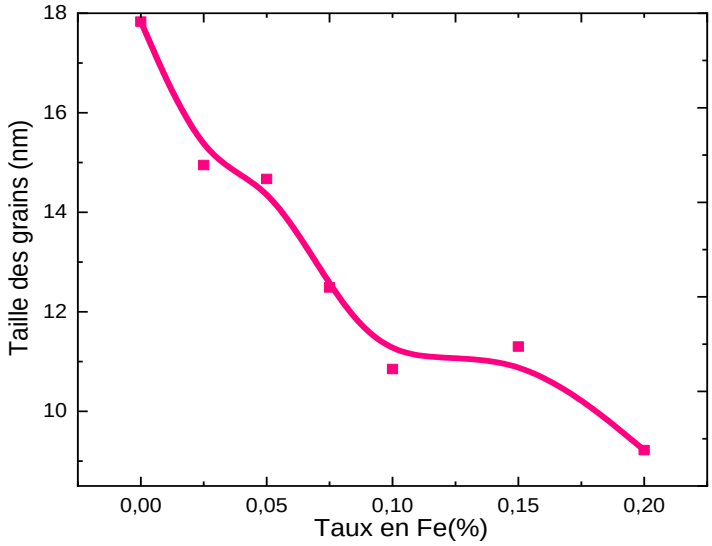


Figure II. 31 :Variation de la taille des grains de PZTFx, calcinées à 700 °C (4h)

IV.2 . La caractérisation par Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons PZTFx pour les compositions (x=0 ; 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.10 ; 0.15 et 0.20) à température ambiante effectués dans la gamme de nombre d'onde 100-1000 cm^{-1} sont présentés dans la figure II.32. Ces pics sont identifiés sur la base des résultats des travaux dans la littérature [92], [99], [130].

Pour le composé x = 0.00, nous avons observé huit pics principaux : 203 ; 274 ; 331 ; 507 ; et 552 ; 597 ; 717 ; et 775 cm^{-1}, correspondants aux modes E(2TO), E+B1, A1(2TO), E(3TO), E(4TO), A1(3TO), E(4LO), et A1(3LO) [99], respectivement. Le mode E+B1 confirme la présence des deux structures rhomboédrique et tétragonale. Les modes inférieurs à 340 cm^{-1} peuvent correspondre à la distorsion de l'octaèdre Zr/TiO_6. Les modes dans la gamme 340-598 cm^{-1} correspondents à la flexion O-Zr/Ti-O et la gamme 700-775 cm^{-1} correspond à l'étirement Zr/Ti-O [92]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [130][131]. Des pics similaires à ceux du PZT pur ont été observés dans les échantillons dopés PZTFx. Nous remarquons un déplacement de certaines bandes vers les nombres d'onde inférieurs et d'autres vers les nombres d'onde supérieurs ainsi que la disparition des deux bandes A1(T2O) et A1(T3O) à partir de x=0.10. Ceci peut être dû à la substitution de Pb ou de Zr/Ti par le fer. Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX.

D'après la comparaison des matériaux PFxZT et PZTFx, nous avons remarqué que le mode A1(T2O) est disparu à partir de x=0.10 pour les deux cas et les autres modes sont plus

intenses dans le cas des échantillons PZTFx, ainsi qu'une nouvelle bande a été détectée vers 900 cm^{-1} à partir de x=0.15 et x=0.20 pour les matériaux PFxZT.

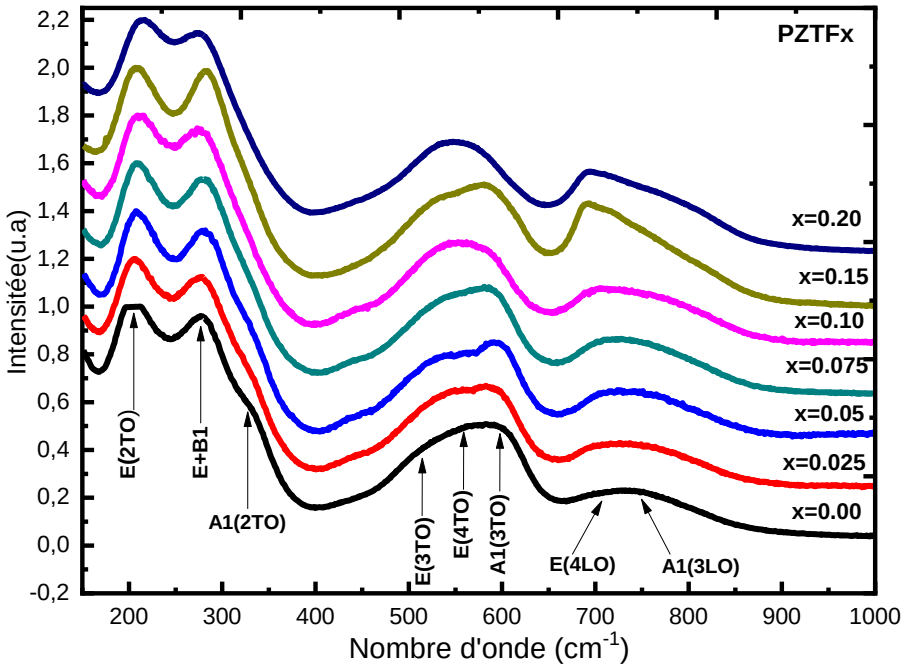
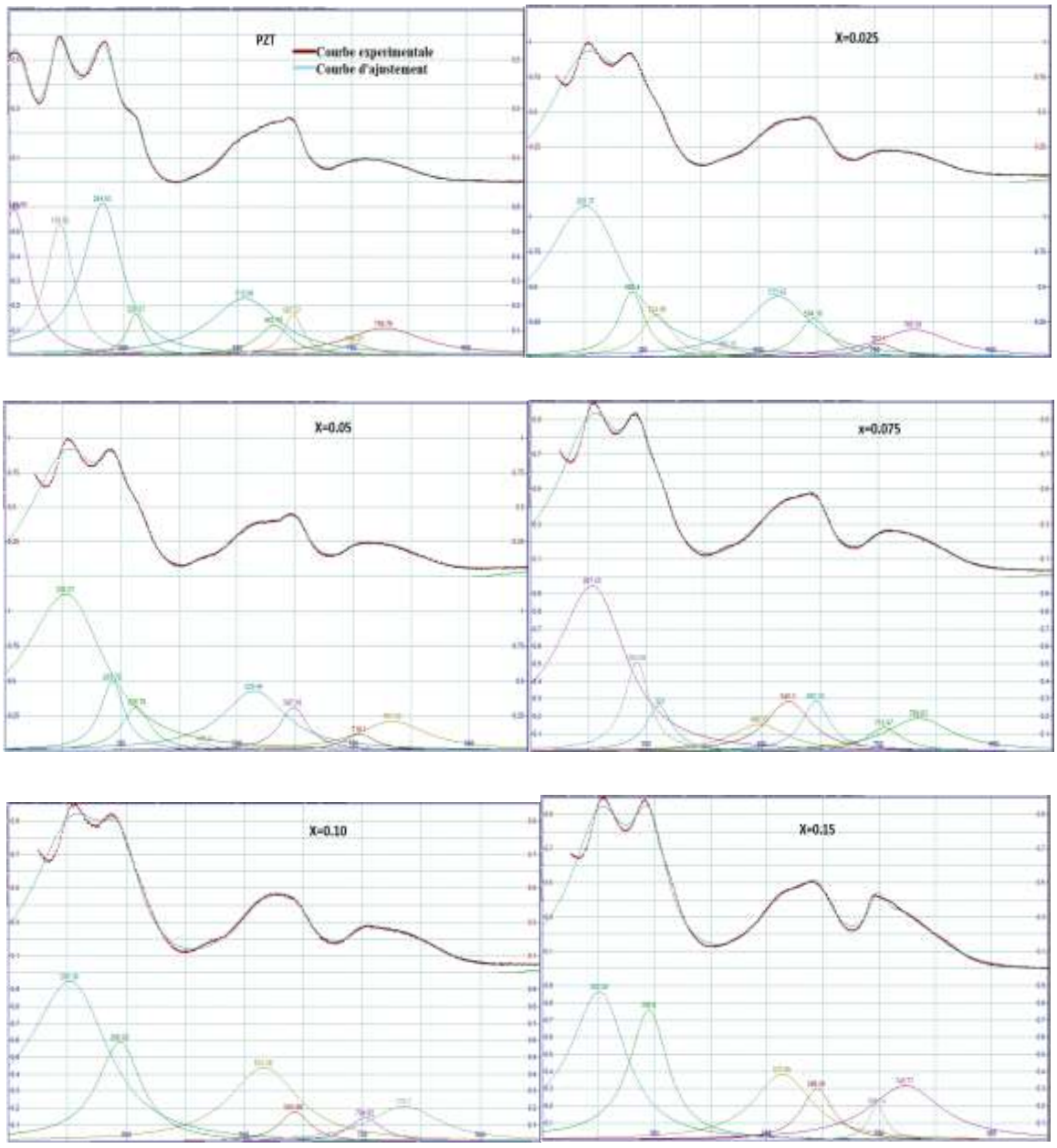


Figure II. 32 :Spectres Raman des céramiques de PZTFx avec différentes compositions.

Les spectres Raman sont ajustés en utilisant le logiciel ″Peakfit″ et les résultats d'ajustement sont montrées dans la figure II.33 et les valeurs de la position et de la largeur à mi-hauteur calculées à partir de l'ajustement des bandes sont illustrés dans le tableau 14. Nous avons ensuite tracé l'évolution du centre et de la largeur à mi-hateur obtenus par les ajustements, des modes E(T2O), E(T3O) et A1(L3O) en fonction du taux de fer (figure II.34). La position du pic E(2TO), autour de 203 cm^{-1} augmente de x = 0.00 jusqu'au 0.075 et diminue de x=0.075 à x=0.15, cela indique que le désordre de structure résulte de la distorsion de la maille. Le mode à E(3TO), est décalé vers les bas nombres d'onde à 0.05. De cette valeur, il est décalé vers les nombres d'onde élevés. Le mode A1(3LO) augmente de x=0.00 à x=0.10 après il fluctue entre x=0.15 et x=0.20. Ces résultats peuvent être attribués à la substitution d'un atome lourd (Cu (63.54)) par un atome léger (Ti(47,86)) ou un atome léger (Cu(63.54)) par un atome lourd (Pb(207.2) ou (Zr(91.22)). Ainsi, le pic $E+B_1$ existe dans tous les échantillons étudiés d'où la présence de des deux phases (tétragonale et rhomboédrique). Les résultats obtenus confirment les résultats de la diffraction des rayons x.


PZT
Courbe expérimentale
Courbe d'ajustement
X=0.025
X=0.05
x=0.075
X=0.10
X=0.15

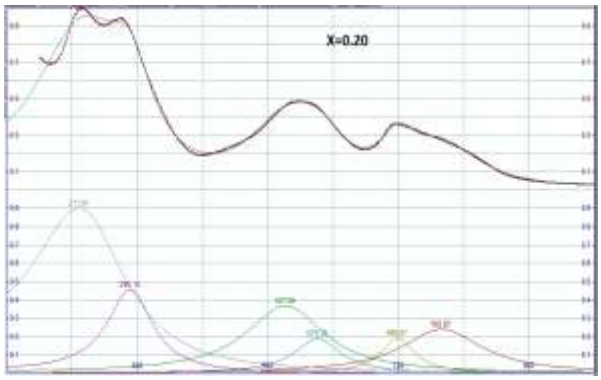


Figure II. 33 :Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel Peakfit pour les céramiques PZTFx

Tableau 14.Positions et largeur à mi-hauteur FWHM (F) des bandes actives en Raman Pour les céramiques PZTFx

Modes	x= 0.00	x= 0.025	x= 0.05	x= 0.075	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
E(T2O)	189.92	202.37	205.27	207.43	202.39	202.26	211.61
	F=59	F=179	F=179	F=151	F=171	F=125	F=186
E+B1	264.63	282.4	285.78	284.69	290.02	290.8	290.15
	F=83	F=55	F=50	F=52	F=90	F=82	F=85
A1(T2O)	322.71	324.6	326.79	323			
	F=37	F=64	F=60	F=55			
E(T3O)	512.89	446.18	443.8	496.15	533.36	527.99	527.09
	F=145	F=68	F=47	F=116	F=141	F=124	F=146
E(T4O)	563.78	533.42	529.49	545.3	584.96	589.24	575.78
	F=68	F=131	F=133	F=91	F=63	F=68	F=86
A1(T3O)	597.27	594.19	597.19	592.23			
	F=42	F=64	F=59	F=59			
E(L4O)	704.27	707.1	710.1	710.47	704.62	696.14	696.97
	F=73	F=67	F=67	F=73	F=68	F=38	F=62
A1(L3O)	756.76	766.36	767.33	769.63	770.7	745.77	765.87
	F=166	F=153	F=146	F=138	F=144	F=157	F=150

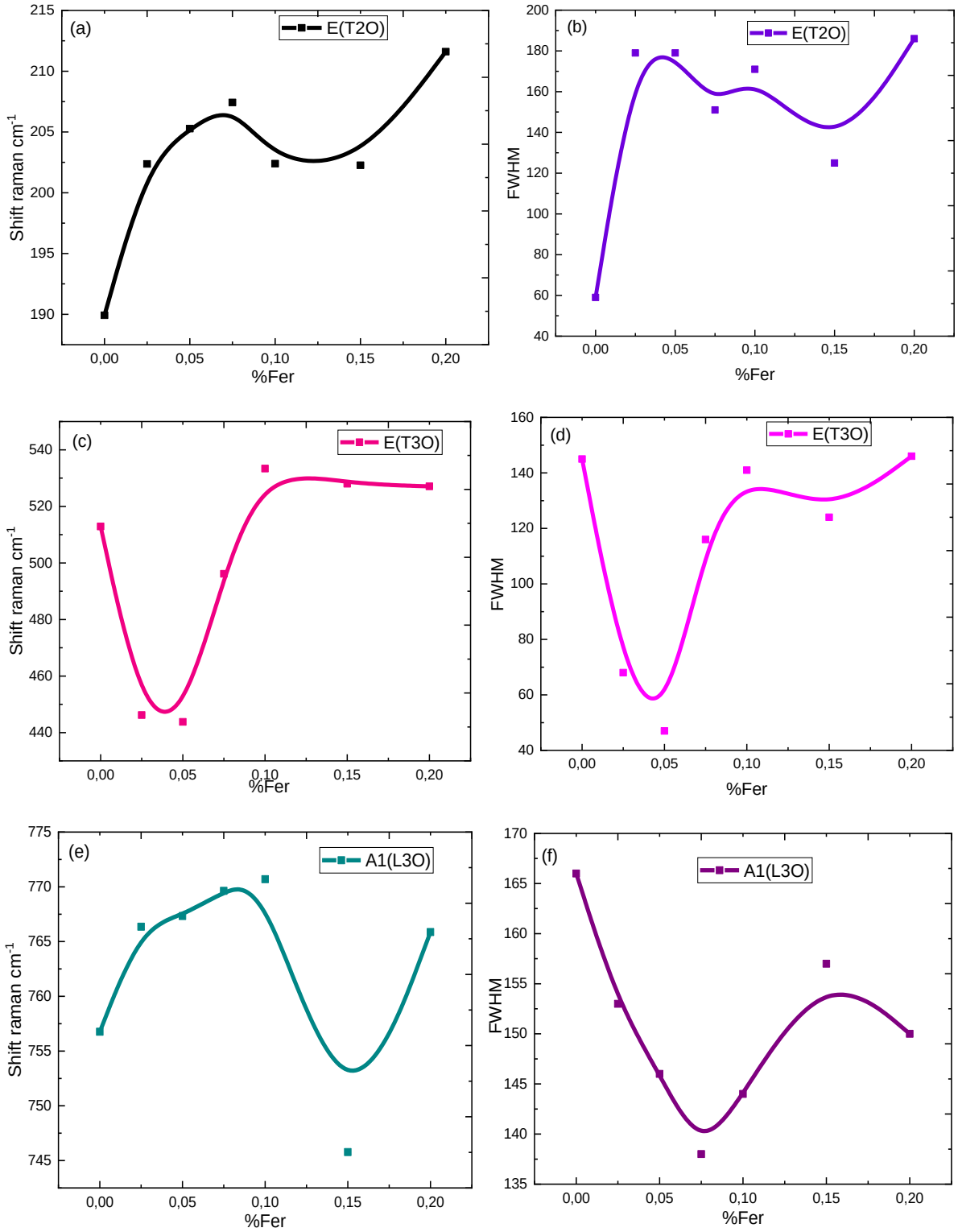
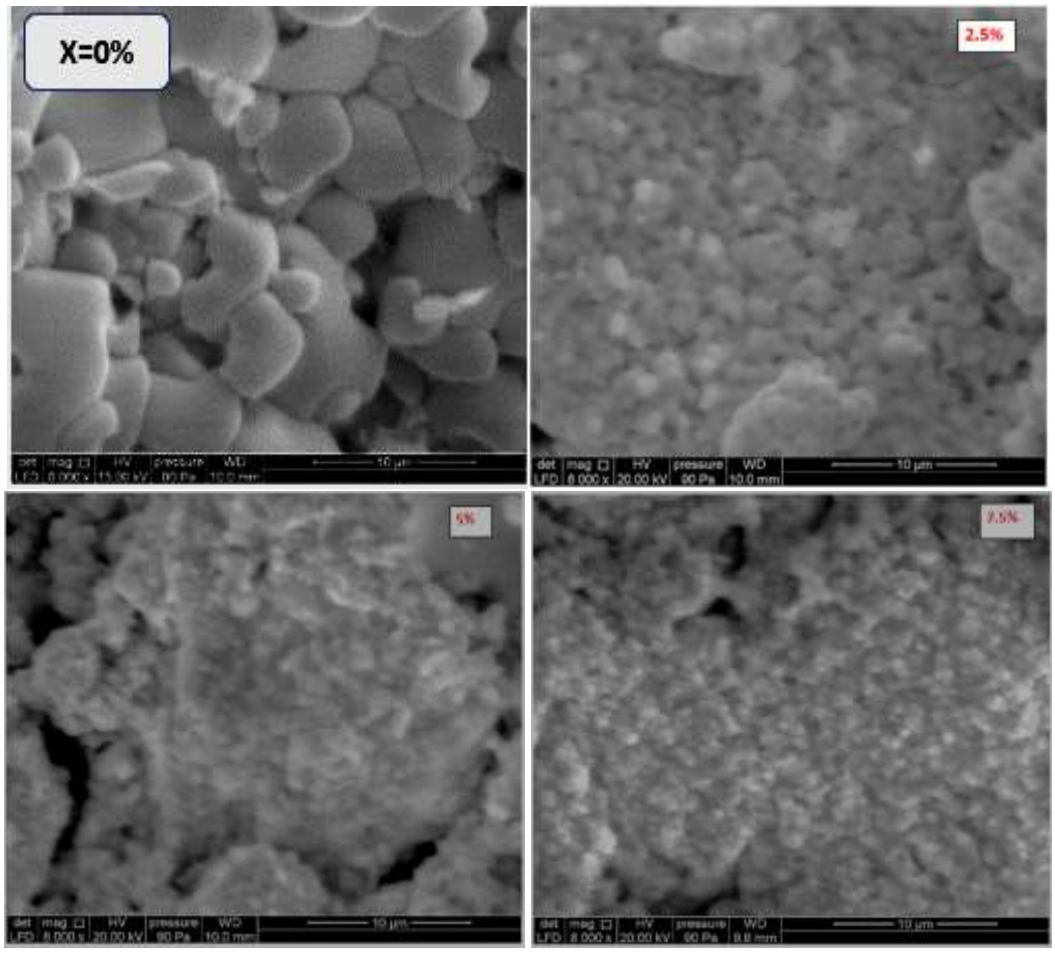


Figure II. 34 :Variation des fréquences et des largeurs à mi-hauteur des modes E(T3O) E(T2O) et A1(L3O) pour les poudres PZTFx

.

IV.3 . La caractérisation par MEB

La figure II.35 montre les micrographies MEB de la surface des céramiques PZTFx frittés à 1100 °C pendant 4 heures avec x=0 ; 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.10 ; 0.15 et 0.20. A partir de ces images MEB, nous pouvons remarquer que le PZT pur présente une microstructure quasi-quadratique avec la présence de petits grains sphériques. En substituant le PZT au Fe jusqu'à 10%, les micrographes montrent des grains quasi-sphérique de densité différente et moins poreux. Pour x=0.15 et 0.20, nous observons une microstructure de forme allongée et non homogène des grains. Le dopage du PZT au Fe affecte la morphologie et la taille des grains. Nous observons ainsi que la taille des grains pour les échantillons dopés est plus petite que celle du PZT pur. Pour x=7.5% et 10% les grains sont plus denses (absence de porosité) que les autres échantillons.



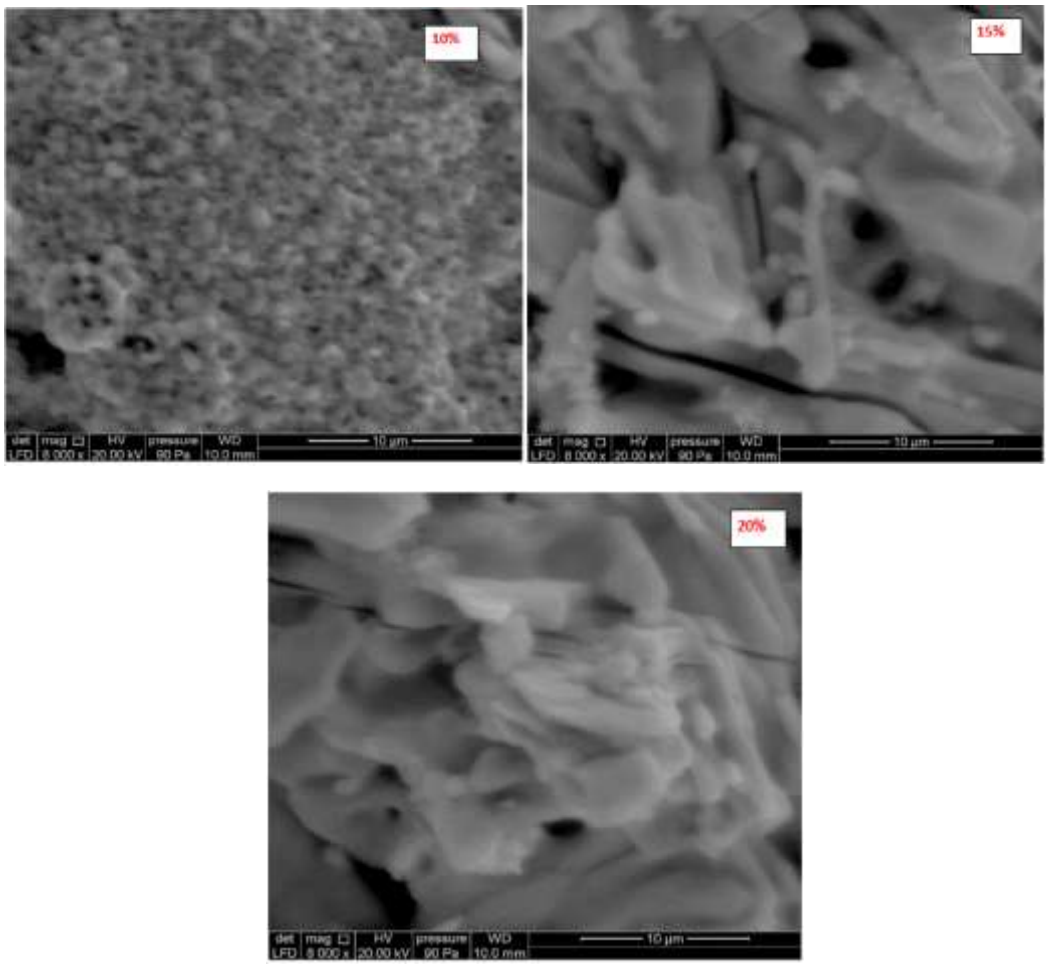


Figure II. 35 :Images MEB des pastilles PZTFx frittées à 1100 °C 4h

Les valeurs de la taille moyenne des grains sont présentées dans le tableau 15, et le tracé de l'évolution de ces valeurs en fonction du taux de fer est montré sur la figure II.36. Nous remarquons que la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation de fer et atteint un minimum à 7.5% puis augmente. Ces résultats peuvent être probablement associés à la substitution de Fe^{2+} par Ti^{4+} ou Zr^{4+} surtout que dans les céramiques PFxZT, la variation de taille moyenne des grains présente un comportement inverse de celui des céramiques PZTFx ; il présente un maximum à 7.5%.

Tableau 15.Taille des grains des pastilles des céramiques PZTFx frittées à 1100°C /4h

Taux en Fe (x%)	Taille moyenne des grains (µm)
0.00	**3.76**
0.025	**1.27**
0.05	**1.36**
0.075	**0.790**
0.10	**1.23**

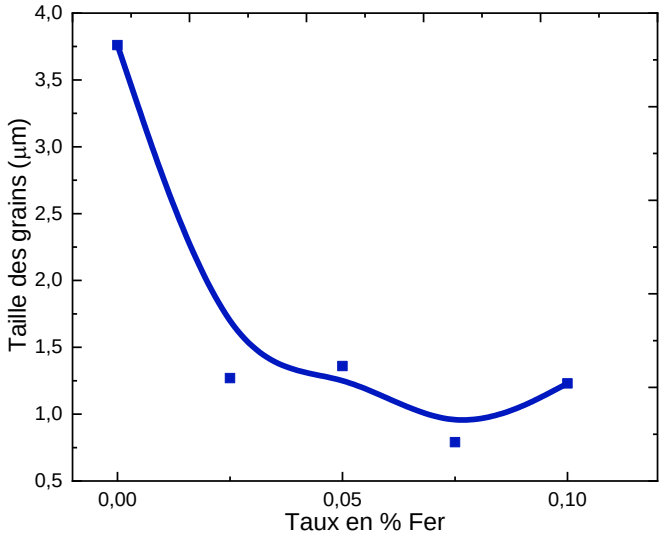


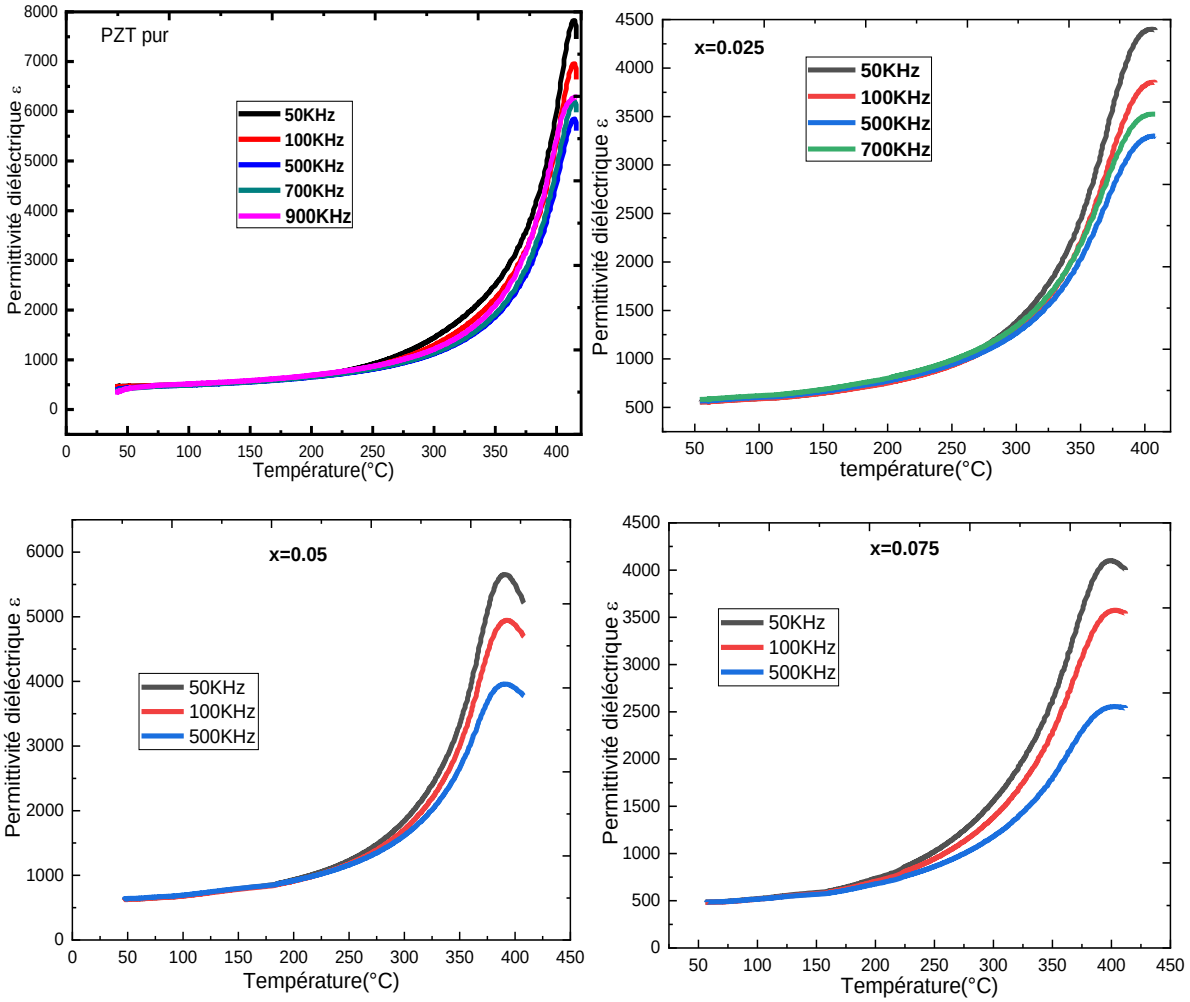
Figure II. 36 :Variation de la taille des grains des pastilles de PZTFx frittées à 1100°C (4h).

IV.4 . Les caractérisations diélectriques

IV.4.1 . La permittivité diélectrique ε_r des céramiques PZTFx en fonction de la température

L'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques PZT pur et dopé au fer dans le site Ti/Zr montre deux comportements différents. La figure II.37 montre la variation de la constante diélectrique des céramiques PZTFx (x=0 ; 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.10 ; 0.15 et 0.20) effectuées à différentes fréquences en fonction de la température dans la gamme de 50 à 400 °C. Comme nous l'avons vu dans la première partie le PZT présente un comportement indépendant de la fréquence de 50 à 900 KHz indiquant la transition ferro-paraélectrique à la température maximale (Tc). L'indépendance de la constante diélectrique de la fréquence est également trouvée pour les céramiques dopées mais pour des fréquences différentes que celles de PZT pur. Pour x=0.025, une variation similaire que le PZT a été trouvée dans la plage de fréquence de 50 à 700KHz, inversement au cas des échantillons PFxZT(x=0.025) l'évolution

de la constante diélectrique garde la même plage de fréquence que le PZT. Tandis que pour les autres valeurs de x, nous observons la même évolution de la permittivité diélectrique observée pour x=0.00 pour des fréquences <500kHz. Nous avons trouvé les mêmes résultats que les céramiques PFxZT cités précédemment. Par ailleurs, lorsque le taux de fer augmente, la température de transition se déplace vers les basses températures pour les échantillons PZTFx, alors que pour les céramiques PFxZT, elle est déplacée vers les hautes températures.



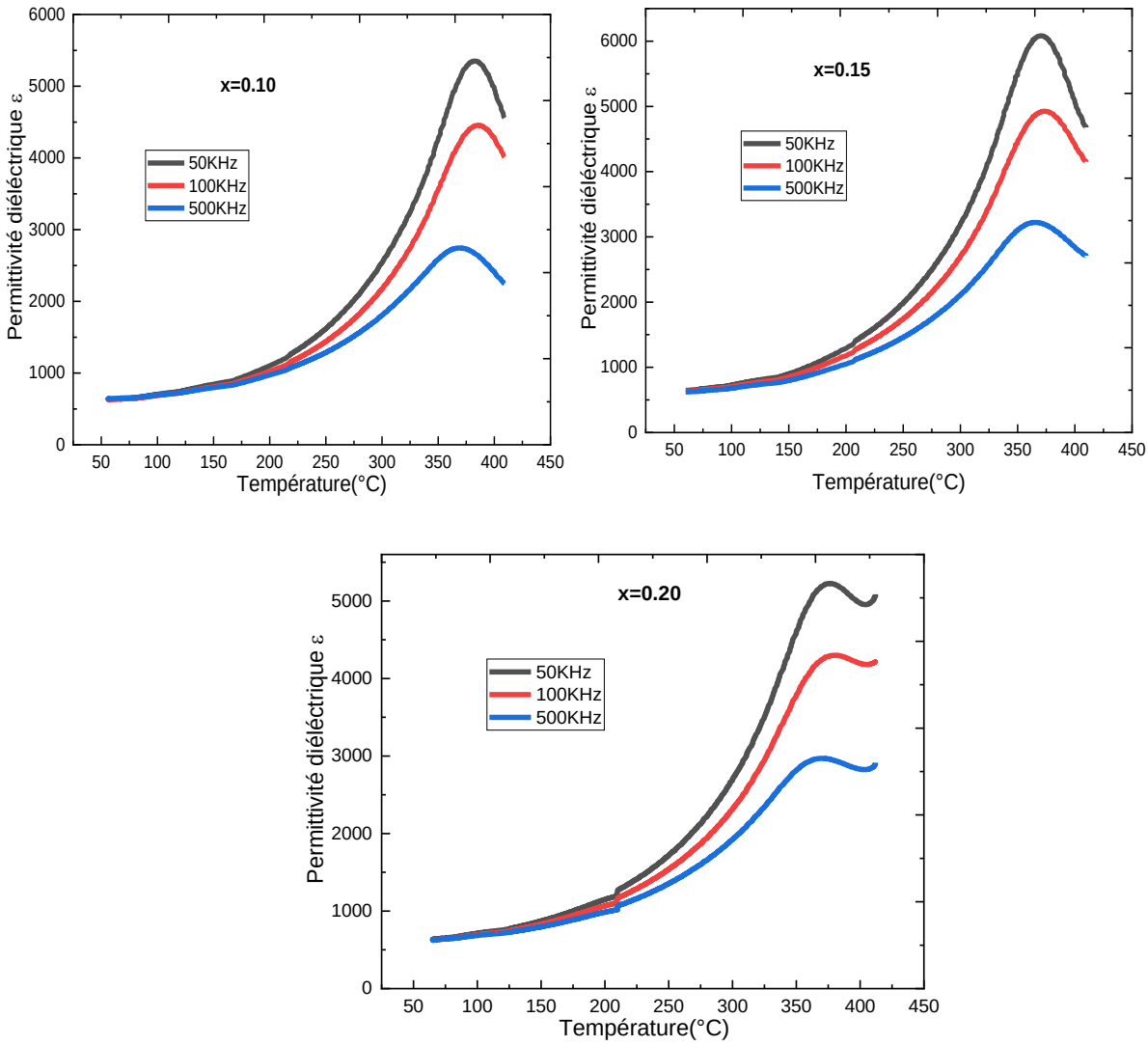
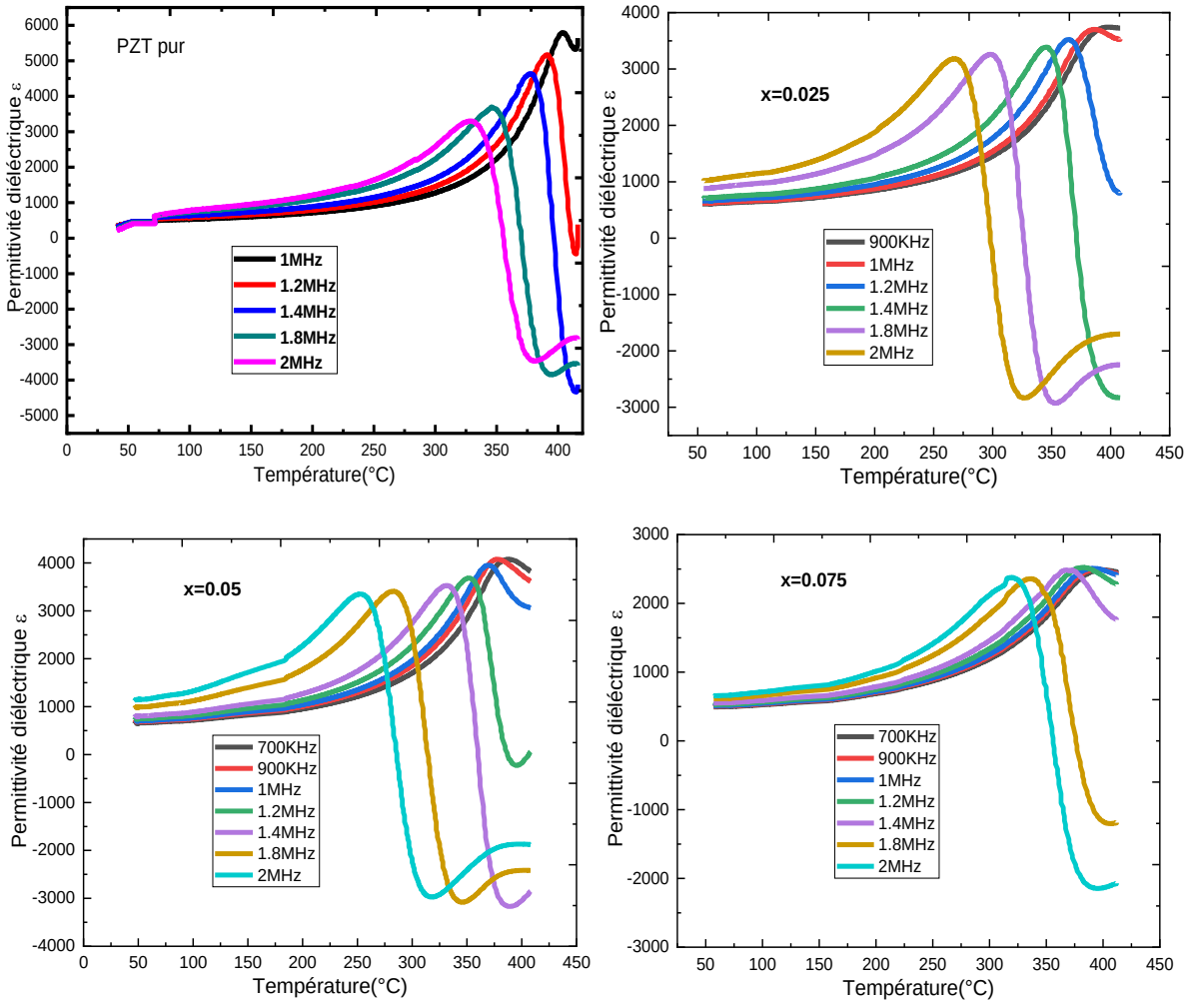


Figure II. 37 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PZTFx à différentes fréquences.

La figure II.38 représente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour les céramiques PZTFx. Pour x=0.00, l'évolution de la permittivité diélectrique montre la résonance diélectrique, et ce pour des fréquences f ≥1MHz. Ce phénomène est trouvé aussi pour x=0.025 à partir de la fréquence 900 KHz alors que pour les autres valeurs du dopant la résonance est observée pour des fréquences f ≥ 700KHz. On note aussi que pour toutes les céramiques étudiées lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente et la fréquence diminue. Ces résultats sont similaires à celles de la substitution de la céramique PZT au fer dans le site de Pb (PFxZT).

Nous observons également d'après cette figure que lorsque la teneur en Fe augmente, la valeur maximale de la permittivité ε_{max}, et la température Tm diminuent progressivement. Le

tableau 16 montre les valeurs de la température Tm et de la constante diélectrique maximale pour les fréquences 1MHz,1 .4MHz et 1.8 MHz. Dans la figure II.39, nous avons tracé l'évolution de la constante diélectrique maximale en fonction de la teneur en Fe à Tm. Nous observons que ε_{max} présente le même comportement pour toutes les fréquences quand x augmente. Pour x=0.00, la valeur de ε_{max} et de Tm sont d'environ 5877 à 402°C et 3787 à 344°C pour 1MHz et 1.8 MHz respectivement. Pour x=0.075, la constante diélectrique maximale ε_{max} et Tm sont d'environ 2534 à 390°C et 2530 à 333°C pour 1MHz et 1.8 MHz respectivement. Ces valeurs sont plus élevées par rapport aux échantillons PFxZT d'où la constante diélectrique maximale ε_{max} et Tm sont d'environ 796 à 294°C et 734 à 243°C pour 1MHz et 1.8 MHz respectivement, pour la même valeur de x.



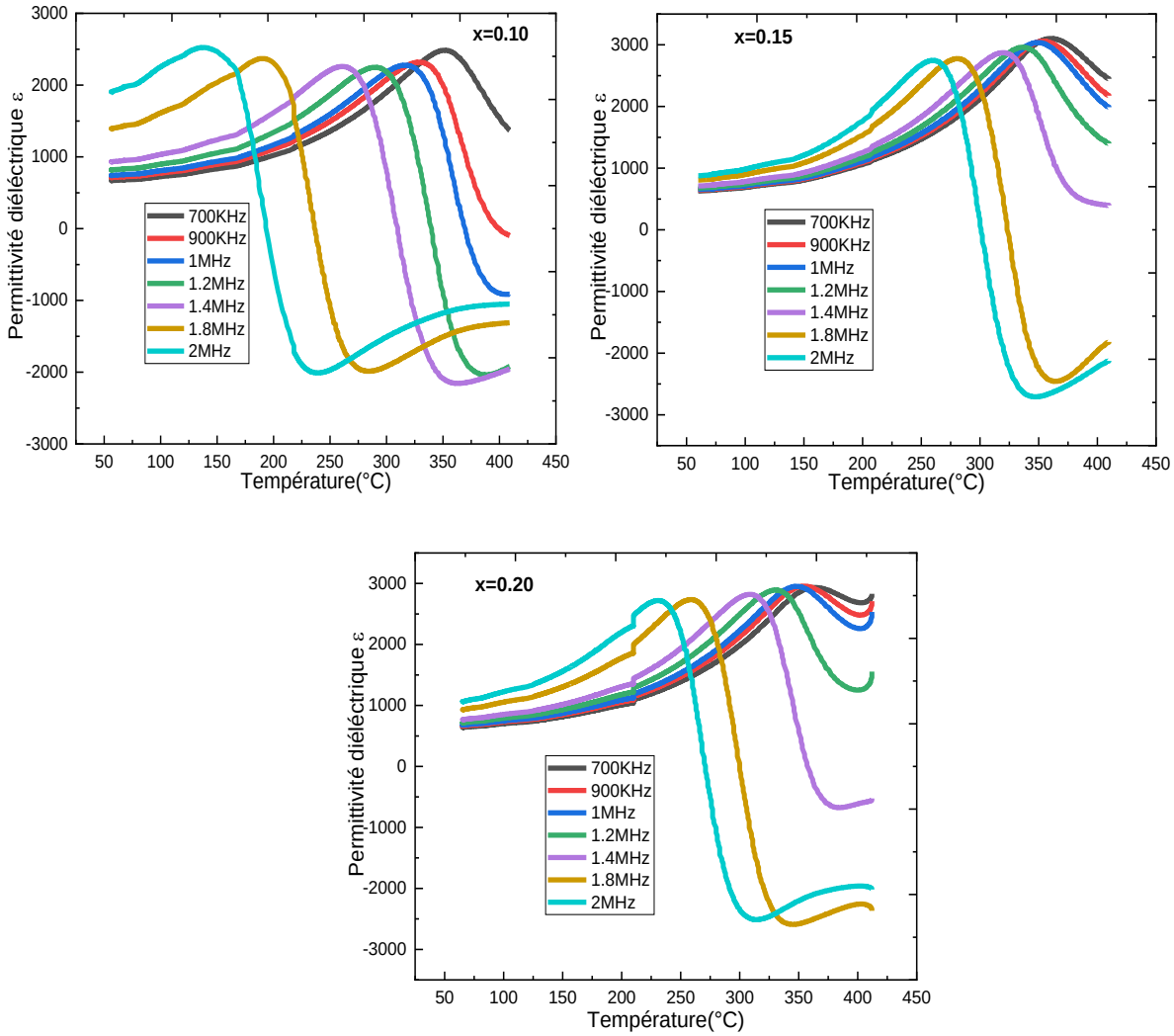


Figure II. 38 :Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PZTFx à différentes fréquences.

Tableau 16.Constante diélectrique maximale et Tm à différentes fréquences des céramiques de PZTFx

Fréquences	1MHz		1,4MHz		1,8MHz	
PZTFx	**Tm**	**ε_r max**	**Tm**	**ε_r max**	**Tm**	**ε_r max**
X= 0.00	402	5877	377	4640	344	3787
X= 0.025	382	3952	343	3625	297	3519
X= 0.05	368	4202	330	3751	283	3625
X= 0.075	390	2534	364	2653	333	2530
X= 0.10	310	2431	258	2431	188	2554
X= 0.15	348	3236	315	3075	279	2986
X= 0.20	344	3147	305	3019	255	2918

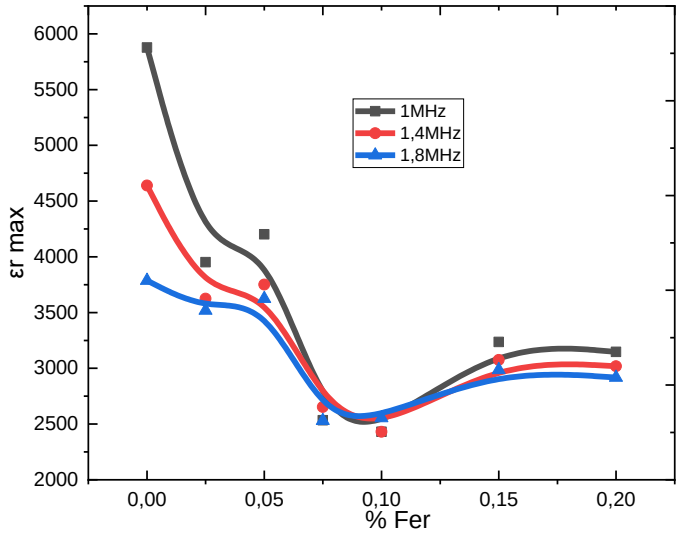
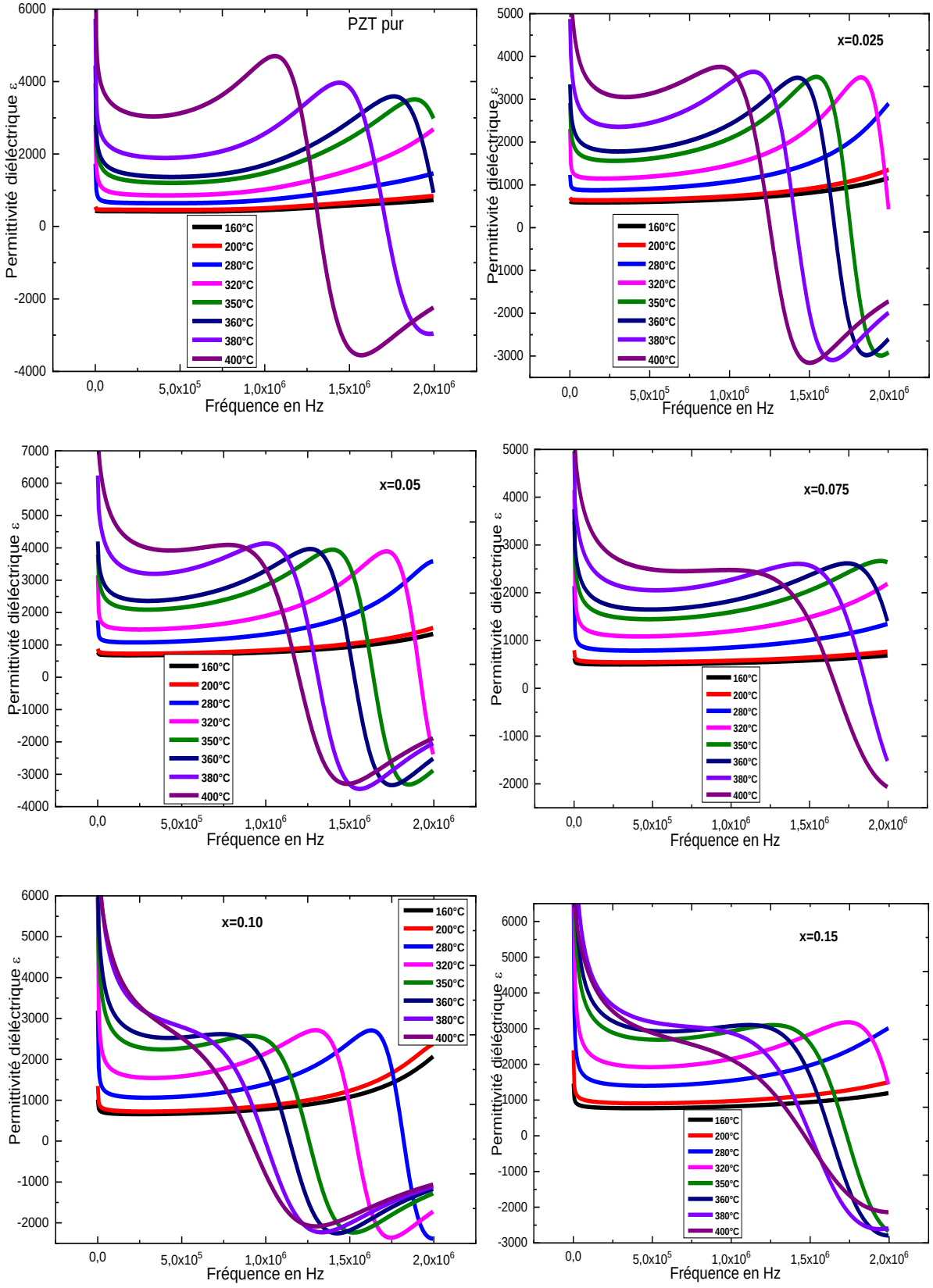


Figure II. 39 :Evolution de $\varepsilon_{r\ max}$, à Tm pour les céramiques PZTFx frittées à 1100 °C durant 4h

IV.4.2 . La permittivité diélectrique ε_r des céramiques PZTFx en fonction de la fréquence

La partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures (160 à 400°C) pour les céramiques PZTFx a été mesurée et présentée dans la figure II.40.


PZT pur
x=0.025
x=0.05
x=0.075
x=0.10
x=0.15
Permittivité diélectrique ε
Fréquence en Hz
0,0
5,0x10^5
1,0x10^6
1,5x10^6
2,0x10^6
160°C
200°C
280°C
320°C
350°C
360°C
380°C
400°C

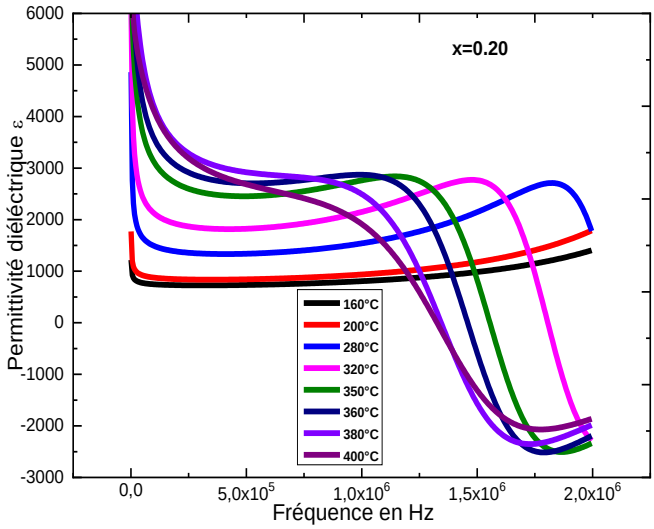


Figure II. 40 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de la céramique PZTFx à différentes températures de mesure.

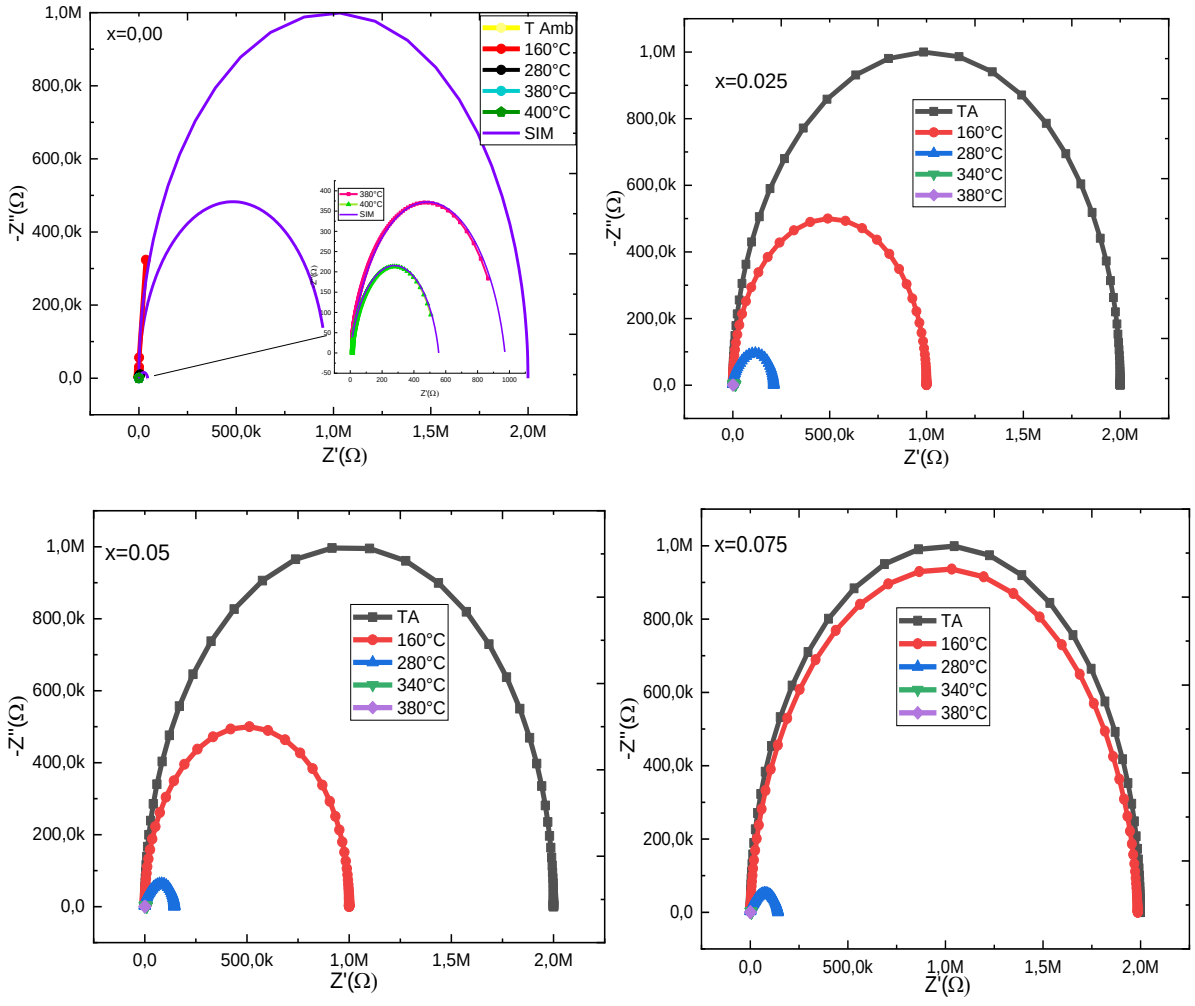
Les résultats des mesures diélectriques du matériau PZT révèlent que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la fréquence et passe par une valeur maximale ε_{rmax} à la fréquence de résonance (valeur maximale) qui se déplace vers des fréquences plus basses lorsque la température augmente. A partir de ce maximum, le spectre de ε_r diminue et passe par un minimum à une fréquence particulière nommée fréquence anti-résonante. Cette variation de la permittivité réelle s'explique par le phénomène de résonance diélectrique[110]. La résonance diélectrique est trouvée pour toutes les céramiques PZTFx étudiées et la valeur maximale de la constante diélectrique diminue lorsque la concentration de Fe augmente. En outre, avec l'augmentation de la concentration de Fe la valeur de la fréquence de résonance augmente. On dit que la substitution de Fe diminue la constante diélectrique. En comparant les résultats de PFxZT et PZTFx ; Dans les céramiques PZTFx, la résonnance diélectrique est plus apparente, et la fréquence de résonance est plus important par rapport aux échantillons PFxZT.

IV.5 . Spectroscopie d'impédance

IV.5.1 . Variation de Z″ en fonction Z' des composés PZTFx

Pour étudier l'influence de l'incorporation de fer dans le site Ti/Zr du matériau PZT, les analyses Cole-Cole ont été effectuées à différentes températures. La figure II.41 montre l'impédance complexe des céramiques PZTFx. Les spectres d'impédance de tous les échantillons montrent la présence d'un arc de cercle dont le centre est situé sur l'axe réel (rayon ≈ 1MHz), ce qui montre que la relaxation des matériaux est de type Debye. Pour x=0.00, nous

observons que le rayon augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 160 °C puis diminue pour les autres températures indiquant le comportement du coefficient de résistivité thermique positif (PTCR) et négatif (NTCR) respectivement. Pour les céramiques dopées, Le rayon des arcs circulaires diminue avec l'augmentation de la température ce qui révèle que la conductivité de l'échantillon augmente avec la température. Outre, les résistances correspondant au grain (Rgb) et à la limite du grain (Rg) sont obtenues à partir des intersections de l'axe Z' à la fréquence la plus élevée et la plus basse, respectivement. Ces résultats montrent que la résistance des grains et de la limite du grain diminuent avec l'augmentation de la température pour tous les échantillons. Cela implique que les échantillons de céramique ont montré le type de comportement du coefficient de température négatif de la résistance (NTCR) [113]. Nous avons trouvé des résultats similaires que les céramiques PFxZT sauf que pour x=0.05, nous avons trouvé un comportement de Non Debye.



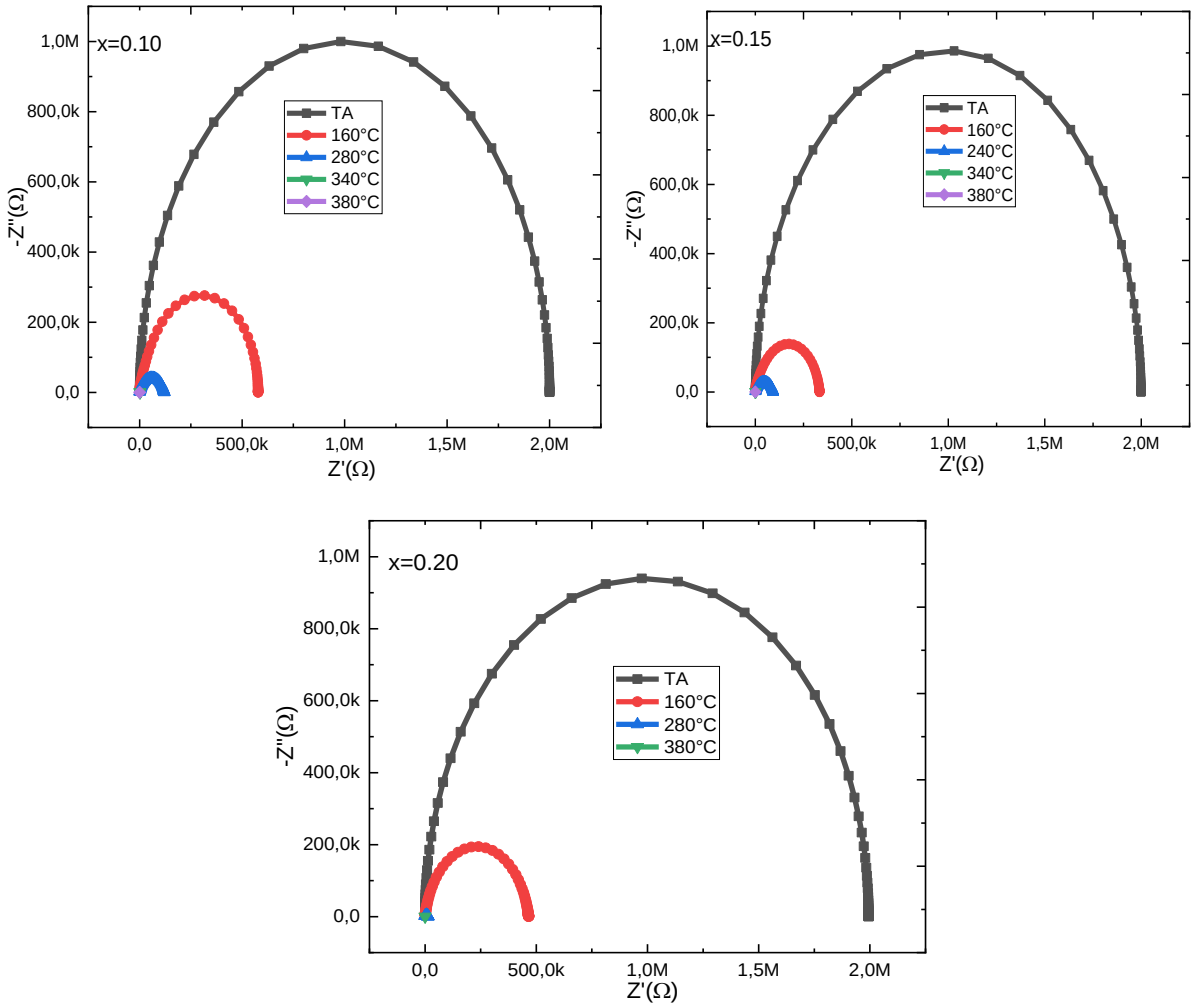


Figure II. 41 :Courbes de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures pour les échantillons PZTFx

En ajustant nos données expérimentales des céramiques PZTFx à l'aide du circuit équivalent de la figure II.42, les valeurs de la résistance des grains (Rg) et des joints de grains (Rgb) ont été déterminées à l'aide du logiciel EIS et sont indiquées dans le tableau 17. Les résultats du tableau .17, montrent que la résistance Rg augmente avec l'augmentation de la teneur en Fe jusqu'à x=0.10, puis elle diminue pour x=0.15 alors que pour x=0.20, elle augmente de nouveau. Par ailleurs, la résistance Rgb augmente pour x=0.025, après elle diminue jusqu'à 15%, mais au-delà elle augmente. La modification des résistances du grain et du joint de grain est alors attribuée à un mécanisme de compensation électronique qui induit des caractéristiques de semi-conducteur de type n.

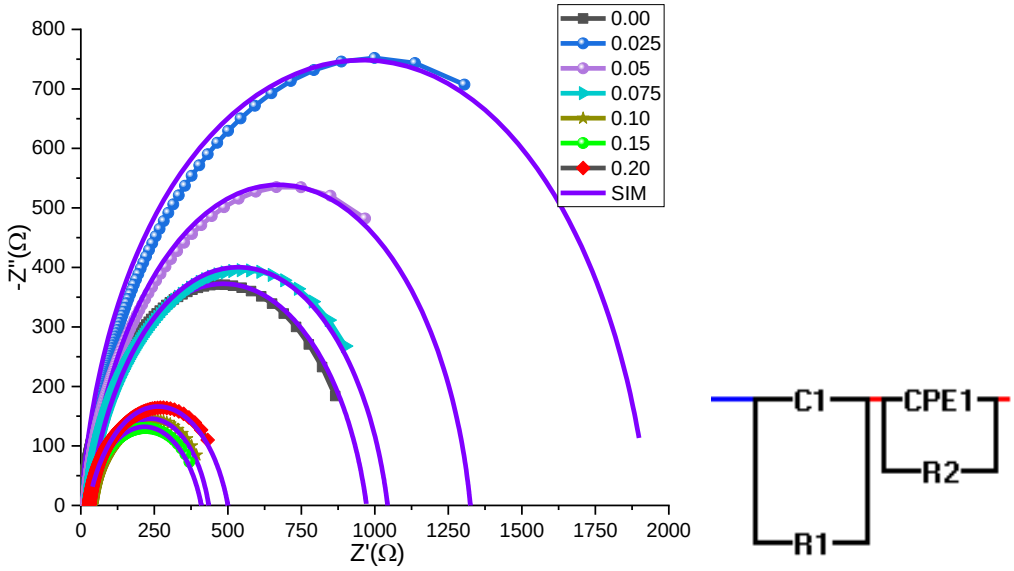


Figure II. 42 :Diagramme Cole Cole des céramiques PZTFx à T=380°C

Tableau 17.Les valeurs de résistance des grains et des joints des grains

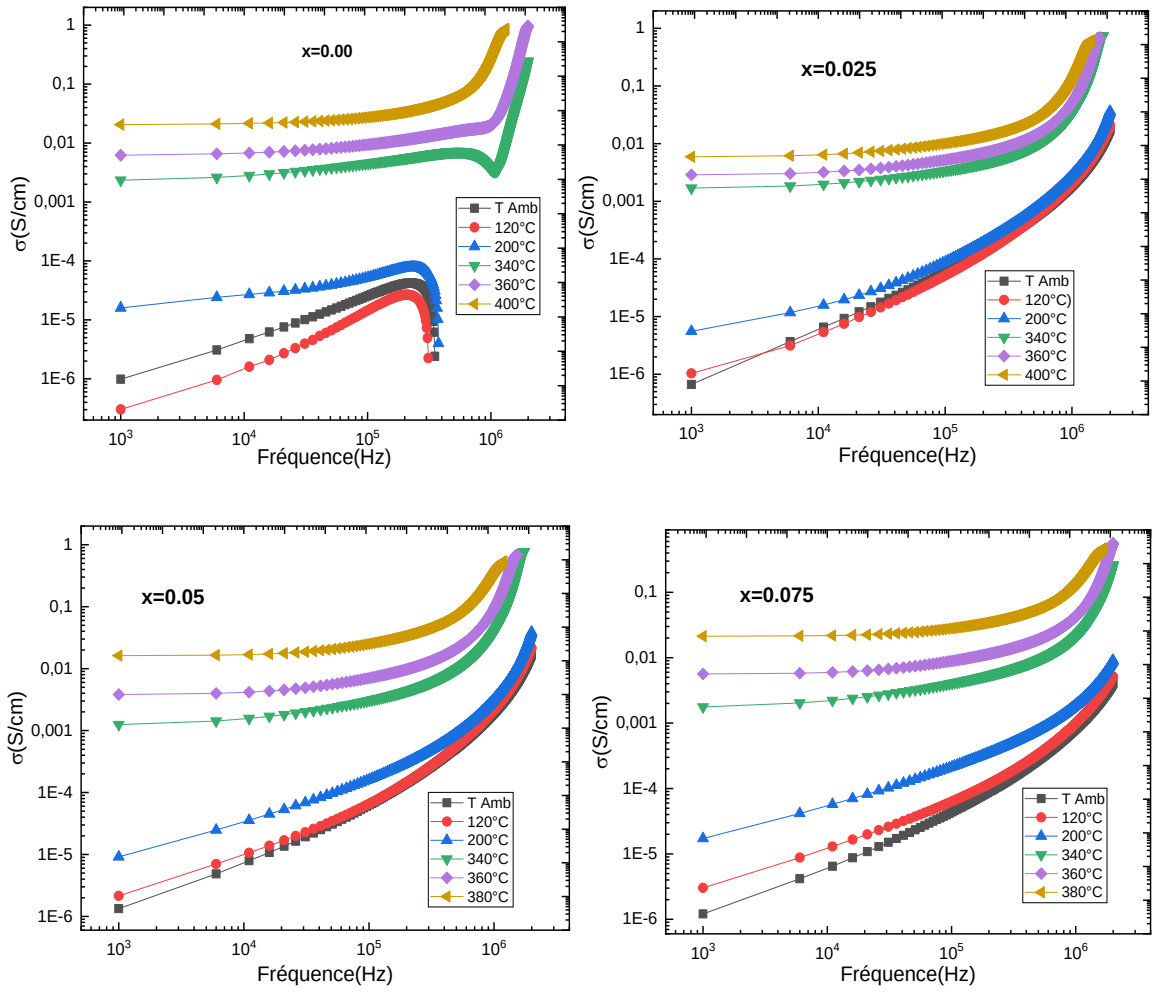
%Fer	Rg/ (Ω)	Rgb/(Ω)
x=0.00	13.26	958.54
x=0.025	20.741	1905
x=0.05	22	1303
x=0.075	27.5	1016
x=0.10	40	395
x=0.15	24	386
x=0.20	25.5	475

IV.5.2 . Etude de la conductivité en fonction de la fréquence

On peut étudier l'effet de la substitution de fer sur la conductivité de céramique PZT en mesurant la conductivité alternée. En conséquence, la conductivité électrique dépendante de la fréquence a été calculée à différentes températures, pour tous les échantillons PZTFx (x = 0 .00, 0.025, 0.05, 0.075, 0,10, 0.15 et 0.20) comme le montre la figure II.43. Pour les températures (Tamb, 120°C et 200°C), la conductivité augmente légèrement avec l'augmentation de la fréquence aux basses fréquences alors qu'aux hautes fréquences pour les céramiques dopées, elle augmente rapidement. L'augmentation de la conductivité est due à l'augmentation du saut des porteurs de charge avec une augmentation de la fréquence. En revanche, lorsque la température passe 200°C, le spectre de conductivité de fréquence du spectre de conductivité montre une région à basses fréquences dont la conductivité est pratiquement indépendante de la fréquence puis elle augmente et devient sensiblement dépendante de la fréquence aux hautes

fréquences. Des résultats similaires ont été rapportés sur les céramiques PZT dopées au Nd^{3+} et Dy^{3+}[131]. Autre part, au niveau des basses fréquences, la conductivité augmente quand la température augmente et se déplace vers une région quasiment indépendante de la fréquence pour tous les échantillons. La dépendance en fréquence de la conductivité de tous les échantillons suit la loi de Jonscher (équation II.3). D'après cette loi, la dépendance de la température de l'exposant n détermine le mécanisme de conduction dans les matériaux PZTFx. Le tableau 18 montre les valeurs de des paramètres d'ajustement à différentes températures pour les compositions PZTFx. La valeur de l'exposant n1 diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 340°C, au-delà de cette température, il augmente pour toutes les céramiques. Cela traduit le modèle à saut de barrière corrélé.

On peut conclure, d'après la comparaison des échantillons PFxZT et PZTFx que la conductivité a la même évolution en fonction de la température et de la fréquence et que la valeur des exposants n1 et n2 dépend fortement de la température et du taux de fer.



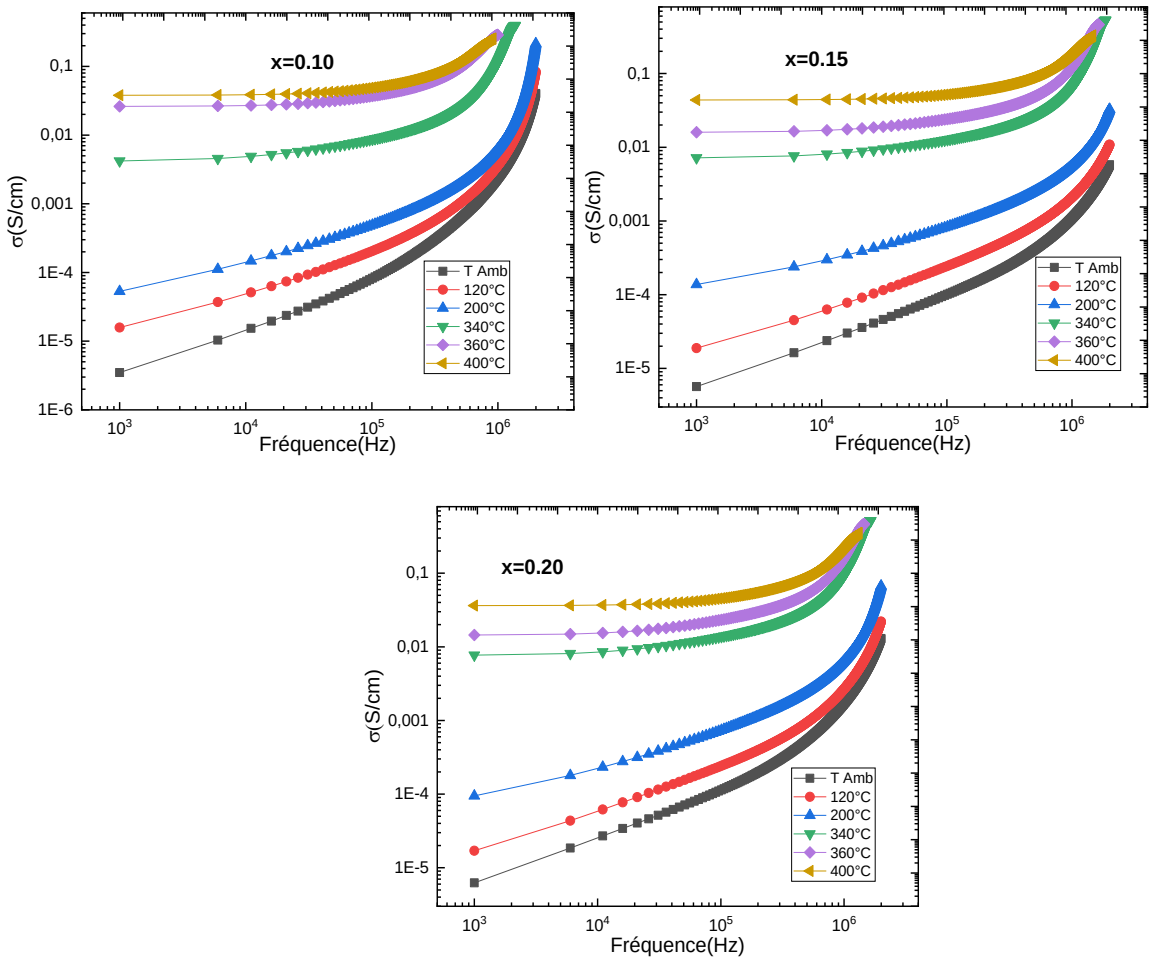


Figure II. 43 :Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques PZTFx

Tableau 18.Les valeurs des paramètres d'ajustement n1, n2, A1, A2 et σ_{DC} pour différentes températures des céramiques PZTFx

		x=0.00	x=0.025	x=0.05	x=0.075	x=0.10	x=0.15	x=0.20
T. Ambiante	σ_{AC}	3.40 E-7	3.30 E-7	1.16 E-6	1.49 E-6	2.79 E-6	6.36 E-6	5.9 E-6
	A 1	7.64 E-10	6.89 E-11	9.02 E-11	8.69 E-11	E-9	3.1 E-9	4.31 E-9
	n1	0.77	1	1	0.98	0.84	0.77	0.75
	A2		-19.75	-17.32	-14.25	-21.53	-16.27	-16.21
	n2		2.83	2.44	1.65	2.79	1.96	2.25
120°C	σ_{AC}	1.9 E-7	6.31 E-7	1.77 E-6	3.1 E-6	9.67 E-6	1.77 E-5	1.05 E-5
	A1	2.6 E-11	5.05 E-11	3.96 E-10	7.85 E-10	1.64 E-8	1.16 E-8	2.32 E-

	n 1	0.997	1	0.89	0.84	0.70	0.73	0.68
	A2		-23.10	-17.92	-12.49	-26.35	-16.51	-14.61
	n2		3.38	2.55	1.63	3.52	2	2
200°C	**σ_{AC}**	1.91 E -5	4.15 E-6	4.77 E-6	1.19 E-5	3.04 E-5	1.3 E-4	7.19 E-5
	A 1	5.63 E-6	1.38 E-9	8.67 E-9	1.94 E-8	1.13 E-7	9.88 E-8	1.07 E-7
	n 1	0.31	0.81	0.73	0.69	0.62	0.66	0.65
	A2		-22.11	-16.77	-20.59	-32.20	-15.36	-21.75
	n2		3.25	2.39	3.14	4.35	1.93	3.24
340°C	**σ_{AC}**	0.00203	0.0015	0.0011	0.0016	0.003	0.006	0.0072
	A1	3.12 E-6	1.9 E-7	1.86 E-7	5.82 E-7	2.93 E-7	7.21 E-7	5.89 E-7
	n1	0.50	0.68	0.69	0.62	0.72	0.67	0.69
	A2		-23.08	-33.57	-25.52	-25.22	-23.73	-19.03
	n2		3.41	5.35	3.94	3.57	3.31	3
360°C	**σ_{AC}**	0.00601	0.0027	0.0037	0.005	0.011	0.015	0.013
	A 1	5.37 E-7	1.4 E-7	1.67 E-8	4.93 E-8	3.1 E-8	4.79 E-7	3.28 E-7
	n 1	0.65	0.73	0.91	0.83	0.92	0.73	0.76
	A 2		-29.55	-24.71	-27.04	-18.74	-19.11	-15.53
	n2		4.71	3.96	4.24	2.66	2.67	2.46
400°C	**σ_{AC}**	0.020	0.0056	0.009	0.02	0.011	0.043	0.035
	A1	2.43 E-8	1.39 E-7	1.76 E-9	9.08 E-9	2.34 E-8	7.35 E-9	9.53 E-9
	n1	0.93	0.77	1.11	1	0.94	1	1
	A2	-5.82	-24.29	-14.97	-15.44	-8.31	-10.42	-9.87
	n2	0.85	4	2.41	2.43	1.29	1.42	1.53

IV.5.3 Evolution de la conductivité en fonction de la température :

La figure II.44 montre la variation de la conductivité des céramiques PZTFx en fonction de l'inverse de la température (10^3/T). La variation de la conductivité σ_{ac} sur une large gamme de température confirme que les propriétés de transport activées thermiquement des matériaux obéissent à l'équation d'Arrhenius. Dans la région des basses températures, on constate que la

conductivité en courant continu de toutes les compositions augmente avec l'augmentation de la fréquence, ce qui indique une dispersion de la conductivité avec la fréquence. Lorsque la température augmente, la dispersion de la fréquence de la conductivité se réduit et toutes les courbes pour les différentes fréquences ont tendance à fusionner à haute température. L'augmentation de la conductivité des matériaux avec l'augmentation de la température et la fusion des courbes de conductivité dans la région des températures plus élevées, résultant les charges d'espace. L'augmentation de la conductivité avec la température peut être envisagée sur la base du fait qu'à l'intérieur de la céramique, les vacances d'oxygène dues à la perte d'oxygène permettent le processus de compensation de la charge[123].

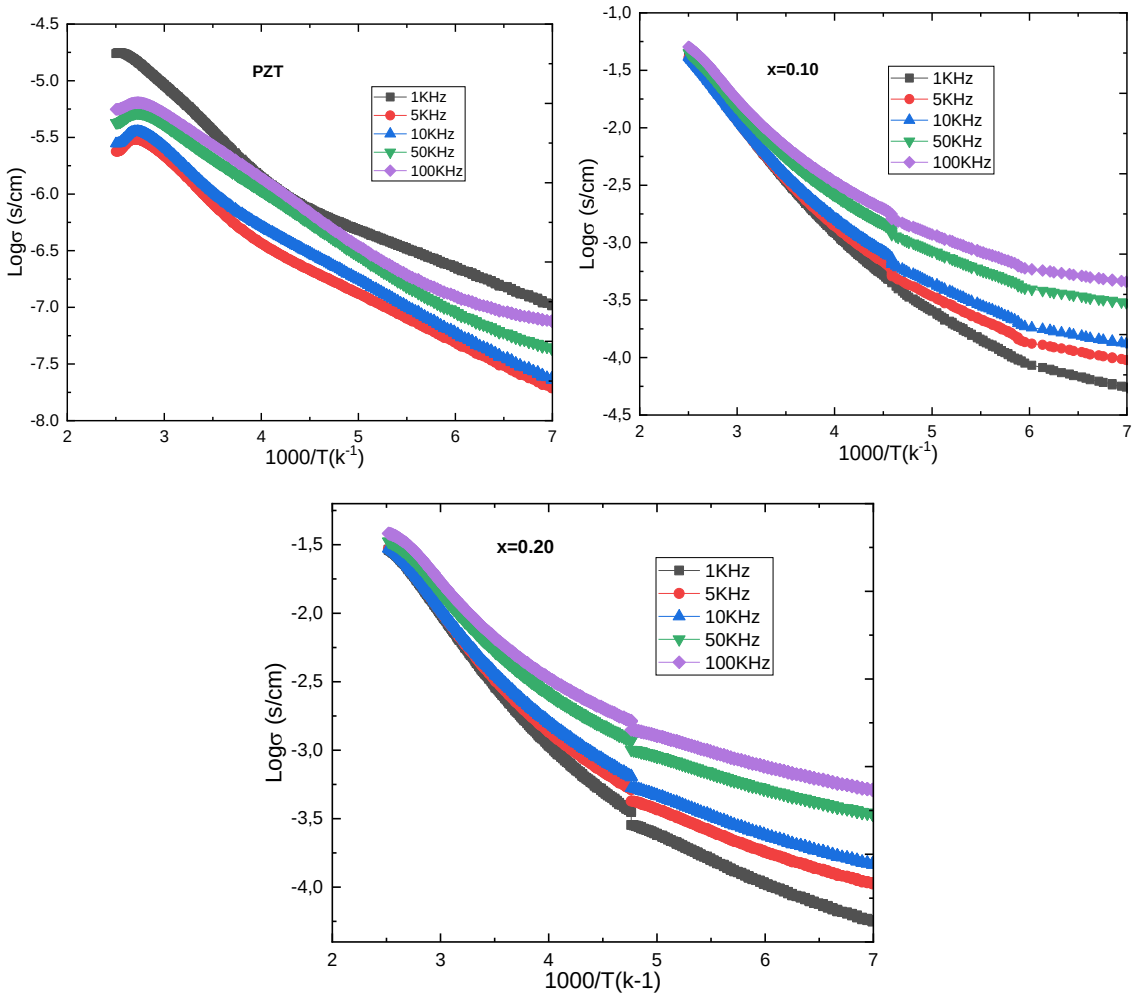
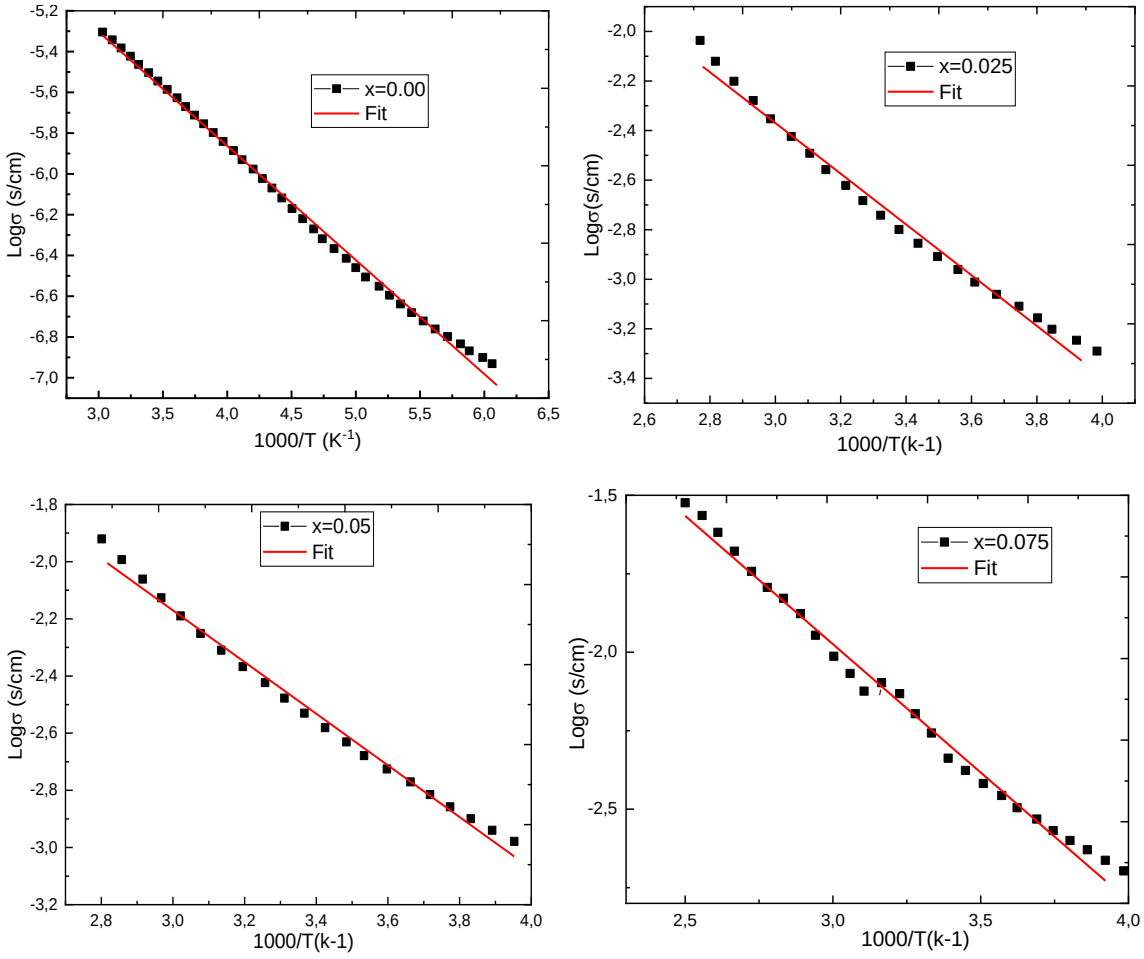


Figure II. 44 :Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température pour les céramiques PZTFx (x = 0.00, 0.10 et 0.20).

Afin de comprendre le mécanisme de la conduction dans les matériaux PZTFx, nous utilisons la conductivité mesurée en fonction de la température. La figure II.45 montre la variation de log(σ) avec l'inverse de la température (10^3/T), qui donne la valeur de l'énergie

d'activation pour la conduction électrique des céramiques PZTFx à 100 kHz, calculée par la loi d'Arrhenius. Nous observons sur la figure II.45 que la conductivité σ_{ac} augmente lorsque la température augmente pour toutes les échantillons.



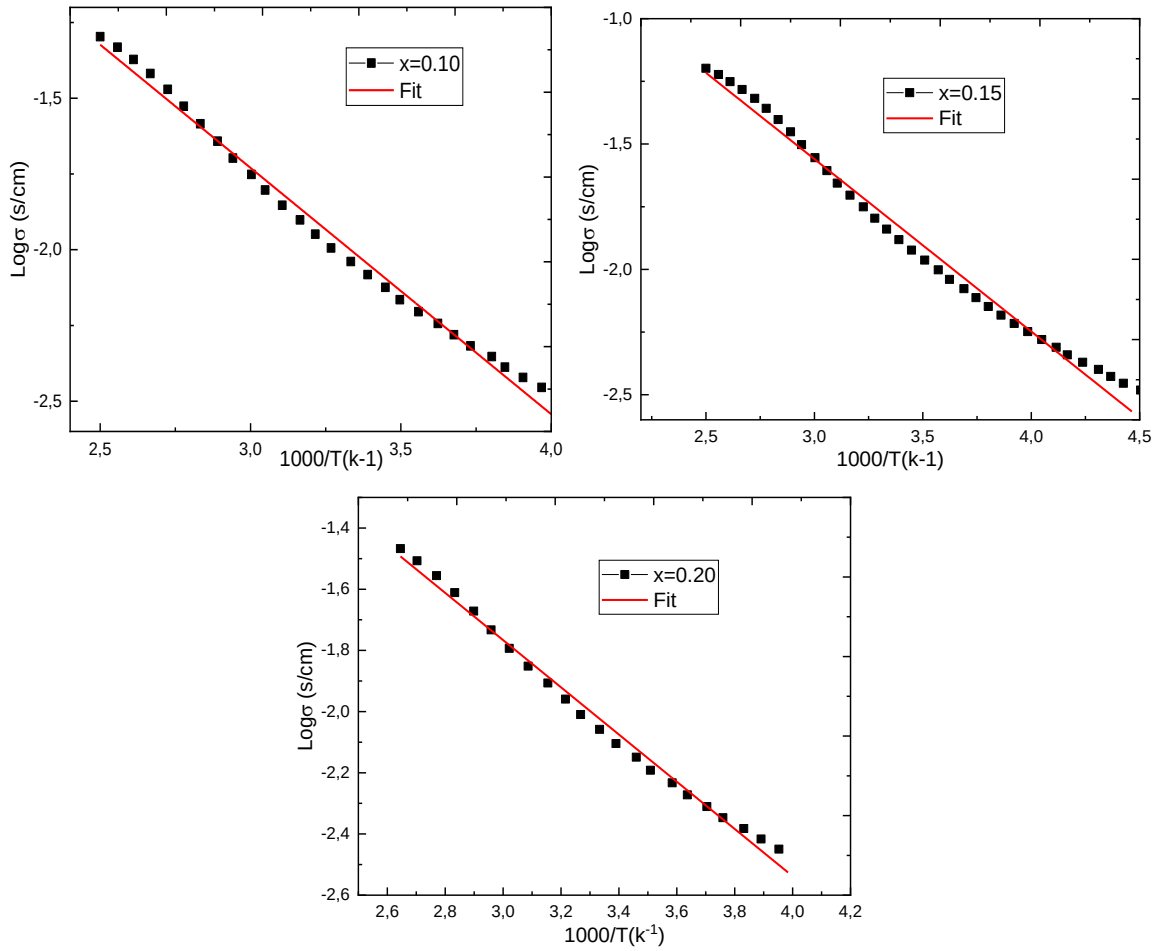


Figure II. 45 : Énergie d'activation (Ea) des céramiques PZTFx obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius

En se basant sur l'équation d'Arrhenius, nous avons calculé l'énergie d'activation des céramiques PZTFx et les résultats sont montrés dans le tableau 19 et la figure II.46. Nous observons que l'énergie d'activation diminue de x=0.025 à x=0.15 puis augmente légèrement. La valeur maximale de l'énergie d'activation a été trouvée pour 2.5 % en poids de Fe. Pour tous les échantillons, l'énergie d'activation obtenue est < 1 eV, cette faible valeur peut être due au transport des porteurs par saut entre les états localisés de manière désordonnée[132], ce qui suggère que les vacances d'oxygène sont le support de saut le plus probable[133][134]. Également, la diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la concentration de Fe est due au fait que le Fe possède différents états d'oxydation (+2 et +3) et peut partiellement remplacer Zr^{4+}, Ti^{4+} et Fe^{2+} conduisant ainsi à la création de vacances d'oxygène. Lorsque la concentration en Fe augmente, le nombre de vacances d'oxygène augmente aussi et donc l'énergie d'activation diminue.

En comparant les résultats des céramiques PFxZT et PZTFx, nous avons que l'évolution

de l'énergie d'activation avec la température présente le même type de variation quand le taux de Fe augmente.

Tableau 19 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PZTFx à 100 kHz

Valeurs de x	Energie d'activation
x=0.00	0.11
x=0.025	0.20
x=0.05	0.17
x=0.075	0.16
x=0.10	0.16
x=0.15	0.13
x=0.20	0.15

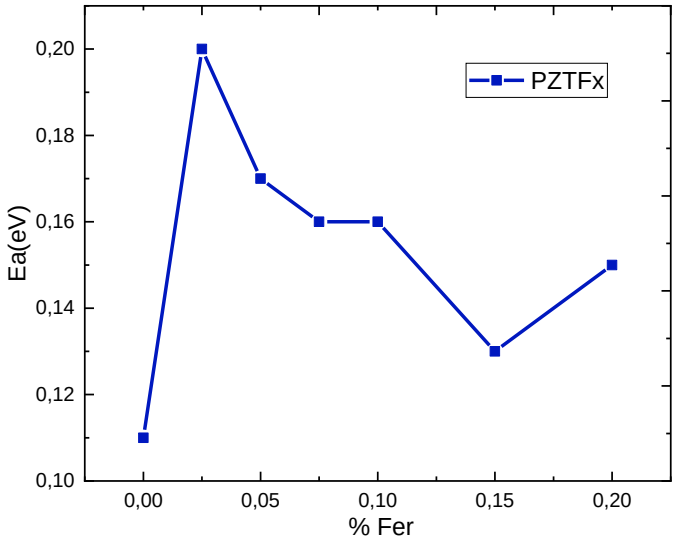


Figure II. 46 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques PZTFx

IV.6 . Propriétés optiques des céramiques PZTFx

IV.6.1 . Mesure de la réflectance et de l'absorption

La figure II.47 représente les spectres de la réflectance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons PZTFx (x=0.00, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1). L'analyse de ces spectres nous permet de tirer les informations suivantes :

i) La réflectance est importante dans les domaines visibles et proche infrarouge (500 nm à 900 nm). Pour le PZT pur, la réflectance atteint une valeur maximale de 90%. Cependant, la distribution spectrale de la réflectance pour les quatre composés, (x=0.025, 0.05, 0.075 et 0.1) diffère du matériau pur. En plus, dans la zone visible, la réflectance décroit de façon régulière

et présente un pic autour de 700 nm, Ce pic devient de plus en plus pointu lorsque le taux du dopage augmente.

ii) Le pic d'environ 360 nm est associé à l'étirement du groupement BO_6 dans la structure pérovskite ABO_3.

Le maximum de la réflectance se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées, ce qui est le résultat de l'augmentation de la capacité d'absorption des photons de faible énergie par les matériaux, ce qui montre qu'il y a une diminution de la bande interdite (bande interdite effective) par la substitution des ions Fe dans le réseau PZT[135].

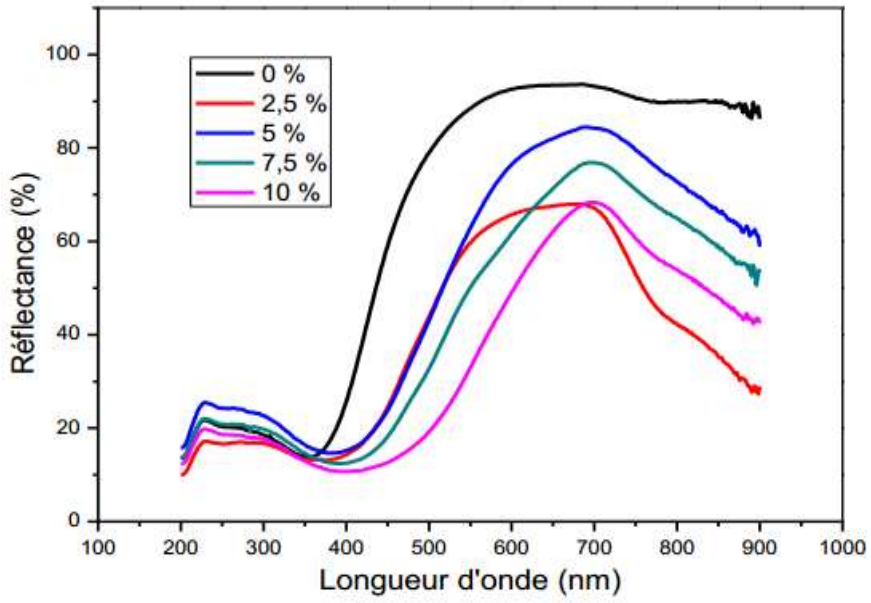


Figure II. 47 :Spectres de la réflectance des composés PZTFx : (x=0, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1).

La figure II.48 montre les spectres d'absorption pour les composés, (x=0.00, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1). Pour x=0.00, l'absorption diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. Cette évolution est en accord avec celle rapportée par M. Prabu et al qui ont étudié les propriétés optiques de PZT [136]. Pour les échantillons dopés, l'absorption diminue de façon quasi linéaire lorsque la longueur d'onde augmente, et elle est faible dans la zone visible. L'augmentation importante de l'absorption pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm peut être attribuée à l'absorption intrinsèque de la bande interdite du PZT due aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction en raison de sa bande interdite directe [137].

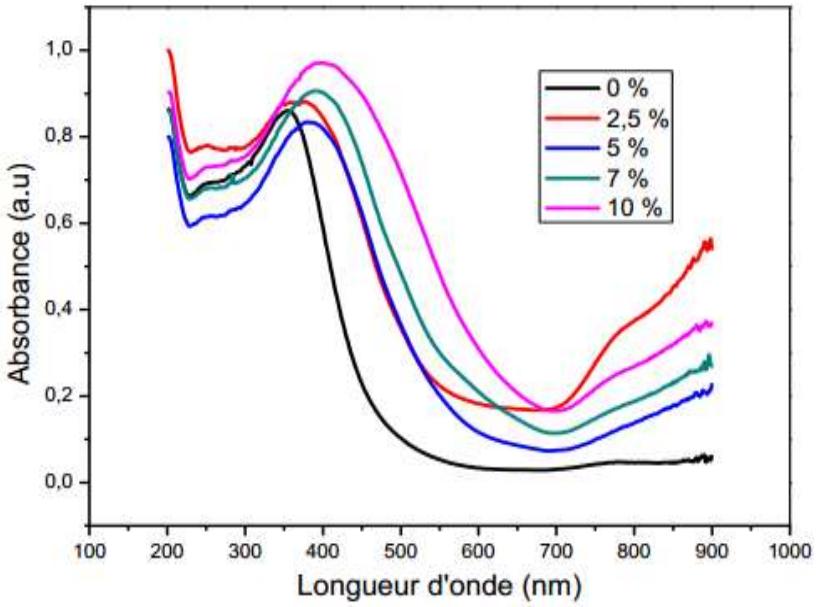


Figure II. 48 :Spectres d'absorption des composés : (0.00, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.10)

IV.6.2 . Détermination de l'énergie du gap optique

La théorie de Kubelka-Munk est souvent utilisée pour étudier la réflectance de la lumière. Les coefficients de réflexion S et d'absorption α calculés à partir des équations de Kubelka-Munk ne sont pas réellement des constantes physiques obéissant à des lois optiques établies. Cette théorie est utile pour décrire le phénomène de la réflexion de la lumière mais elle ne nous apprend rien sur le mécanisme. La théorie est plus adéquate si les valeurs de la réflectance mesurée se situent entre 0.2 et 0.8. La relation ci-dessous est à l'origine du succès du modèle de Kubelka et Munk [138] d'où R c'est la réflectance.

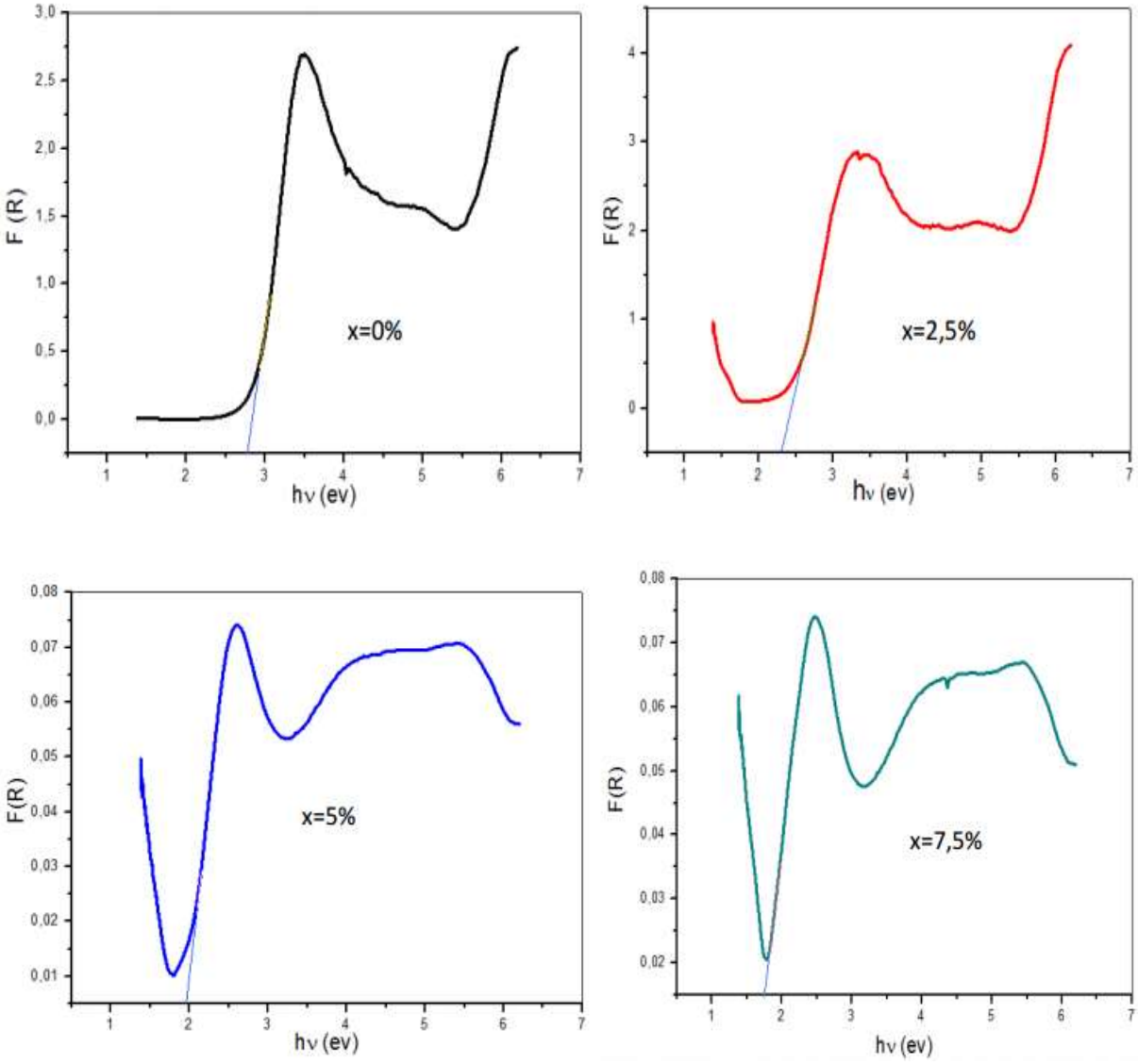
$$F(R) = \alpha/S = (1-R)^2/2R \qquad (II.6)$$

A partir du tracé des mesures de la réflectance en fonction de hν, l'énergie du gap est déterminée, en faisant l'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des x (hν(eV)). Pour chaque composé comme il est indiqué dans la figure II.49. Le tableau 20 regroupe l'énergie du gap pour le PZT pur et dopé au Fe. Le PZT pur présente une bande interdite de l'ordre de 2.6-3.5 eV [139], qui peut varier davantage en fonction de la morphologie, de la composition, du traitement, etc. Comme les valeurs des énergies du gap sont comprises entre 1 eV et 3 eV, le PZT dopé au Fer présente un comportement semi-conducteur. En plus, l'énergie du gap décroit lorsque la teneur du dopant augmente. Le changement de la bande interdite avec l'addition de fer dans le matériau PZT peut être lié à la variation des

morphologies, de la taille des particules et des microstructures de surface des échantillons dopés par rapport au PZT[137].

Tableau 20.Valeurs des énergies du gap par la méthode du Kubelka-Munk

X	Energie de gap
0.00	2.85
0.025	2.40
0.05	1.95
0.075	1.75
0.10	1.70



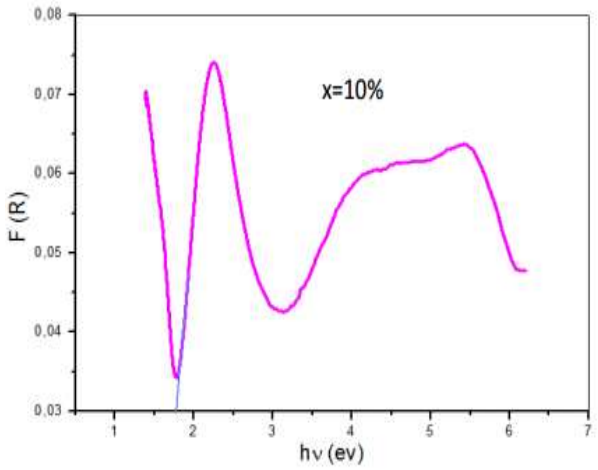


Figure II. 49 :Détermination du gap optique, méthode du Kubelka-Munk

Dans ces deux parties du chapitre II, nous avons étudié les propriétés structurales, diélectriques et électriques du matériau PZT dopé au Fe^{2+} dans le site de Pb^{2+} et de Zr^{4+}/Ti^{4+} (PFxZT et PZTFx). La diffraction DRX montre que tous les échantillons cristallisent dans la phase pure sans présence de phase secondaires dans sa configuration rhomboédrique et tétragonale, ce qui est confirmé par le raffinement Rietveld. La spectroscopie Raman montre, à partir de x=0.10, la disparition des modes A1 (2TO) et A1 (1TO) les échantillons PFxZT et les modes A1(T2O) et A1(T3O) pour les échantillons PZTFx et la diminution en intensité pour les autres modes Raman indiquant la substitution de Fe par le Pb ou par le Ti/Zr. Les images MEB révèlent une diminution relative des tailles moyennes des grains pour les deux cas du dopage. Les mesures diélectriques en fonction de la température, dans les basses fréquences, indiquent le déplacement la température de transition vers les basses températures pour les céramiques PZTFx et vers les hautes températures pour les céramiques PFxZT et un phénomène de résonance dans les hautes fréquences. Ce phénomène est observé aussi dans le cas de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, et ceux pour les échantillons PFxZT et PZTFx. Les tracés de Cole Cole montrent une relaxation de type Debye, sauf que pour les céramiques PFxZT, la céramique x=0.05, nous avons trouvé un comportement de Non Debye. Dans les deux cas, La conductivité électriques en fonction de la fréquence montrent une augmentation avec l'augmentation de la fréquence et un déplacement vers la zone statique quand la température augmente.

V . Caractérisation structurale des poudres PCxZT

V.1 . Analyse par diffraction de rayon X

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des échantillons PCxZT (x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20) calcinés à 700 ºC pendant 4 h sont présentés dans la figure II.50 a. Les résultats DRX des poudres PCxZT montrent une phase pérovskite pure pour les échantillons de x≤10, alors que pour x=0.15 et x=0.20 on note la présence d'un pic secondaire qui augmente avec l'augmentation du taux de cuivre dans le matériau PZT.

Pour plus de détails, le zoom du pic (110) est montré dans la figure II.50 b, ce zoom indique que le pic s'est déplacé vers des angles élevés pour x = 0.025 et vers des angles plus faibles pour $0.05 \leq x \leq 0.10$. Ce changement est probablement dû à deux possibilités ; la substitution de Pb^{2+} par Cu^{2+} ou la substitution de Zr^{4+}/Ti^{4+} par Cu^{2+}. Apparemment, le cuivre est incorporé dans le site de Pb mais il peut aussi incorporer à la place de Zr ou Ti. Ceci est dû au rapprochement des rayons ioniques effectifs entre r_{Ti4+} = 0.61Å, r_{Zr4+} = 0.72Å et r_{Cu2+} = 0.73 Å par rapport à r_{Pb2+} = 1.2 Å. Ces résultats sont cohérents avec les résultats rapportés dans la littérature, où les chercheurs ont étudié les différentes propriétés en modifiant le côté Pb^{2+} par Mg^{2+} dans le matériau PZT [140]. La deuxième possibilité est confirmée par Khorrami et al. [137], qui ont étudié les substitutions de Ti^{4+} par des ions comme le cuivre tels que Zn^{2+}, Mg^{2+} et Mn^{2+}. Ils ont indiqué que le dopage au Mn^{2+} est responsable du déplacement vers les angles supérieurs, tandis que la substitution du Zn^{2+} et du Mg^{2+} entraîne le déplacement vers les angles inférieurs, ce qui est dû à une diminution de l'espacement des plans et au rayon ionique élevé de r(Zn^{2+} et Mg^{2+}) > rTi^{4+}), respectivement [137].

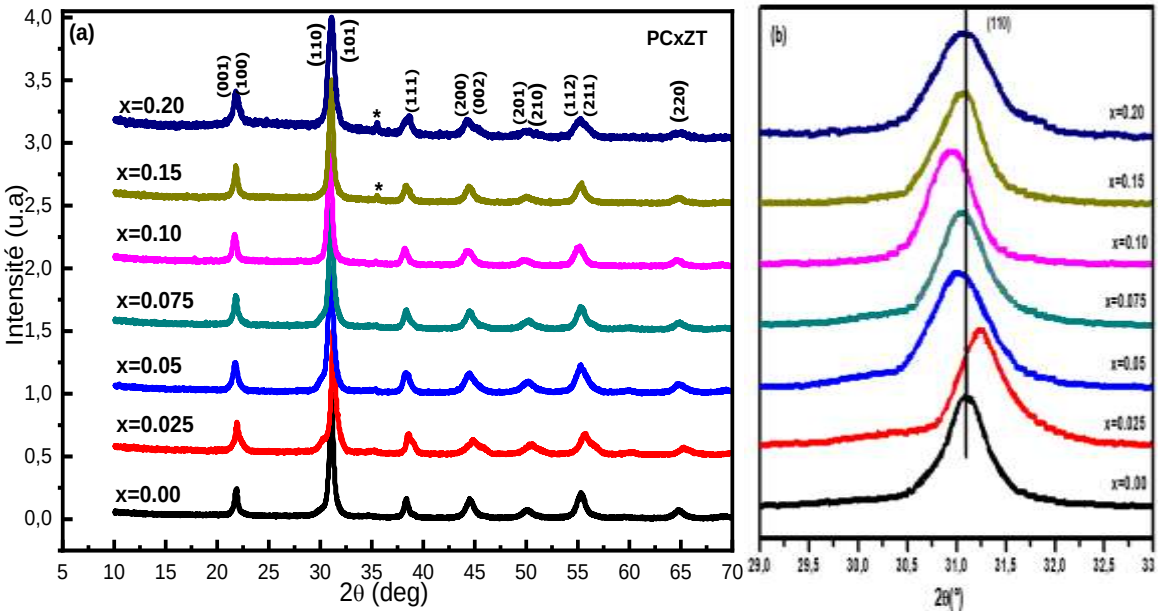
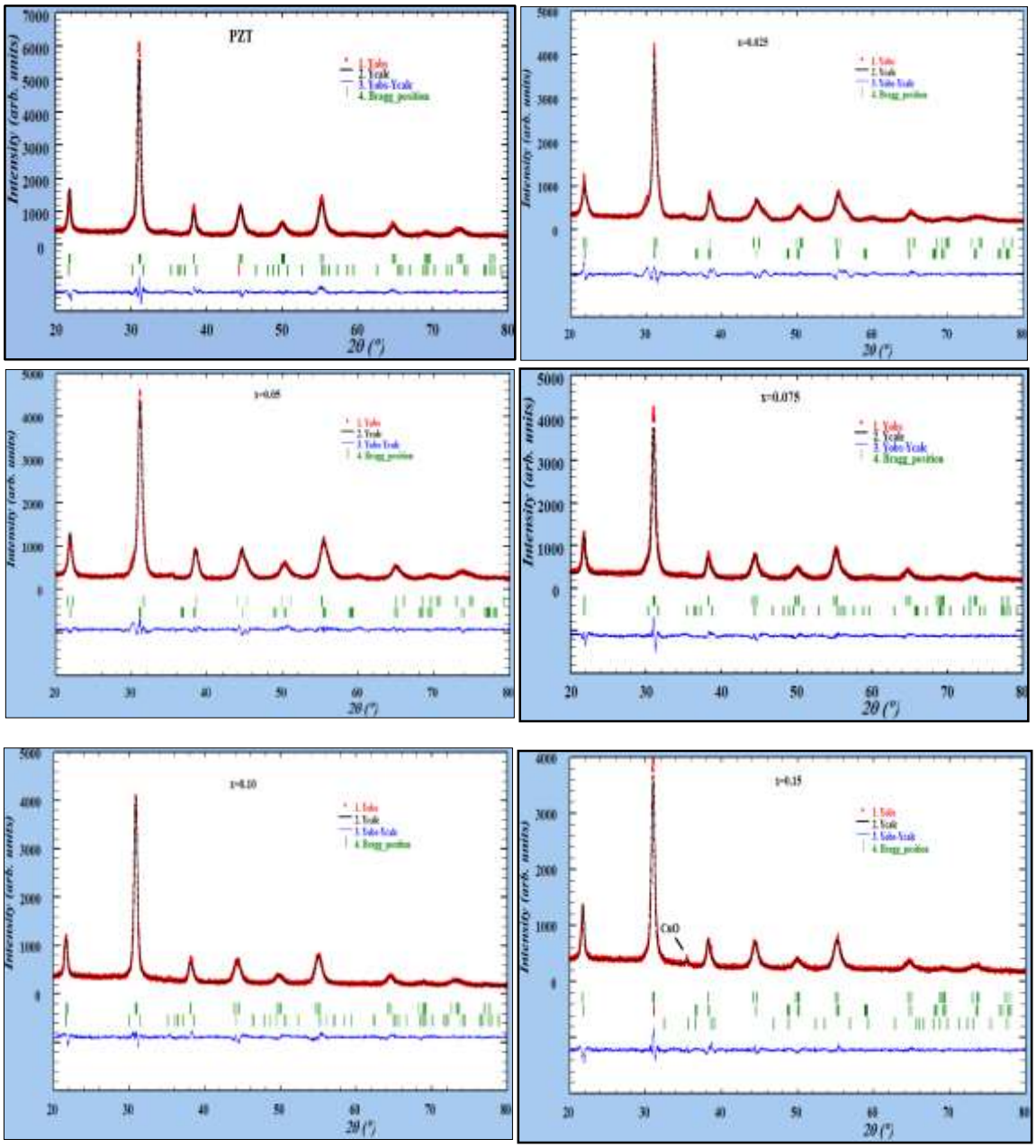


Figure II. 50 : (a) Diagrammes DRX et (b) Zoom du pic (110) dans la gamme 2 θ de 29-33° des échantillons PCxZT calcinés à 700 °C pendant 4 h.

Un affinement structural a été effectué pour les poudres PCxZT calcinées à 700 °C pendant 4 h en utilisant le programme d'affinement Fullprof et les résultats sont montrés dans la figure II.51. L'analyse Rietveld des échantillons dopés confirme la correspondance des données observées avec les groupes d'espace R3m et P4mm, qui sont liés aux structures rhomboédrique et tétragonale respectivement. De plus, le petit pic observé dans figure II.50 b est attribué à l'oxyde de cuivre CuO.

Les paramètres des mailles, la qualité de l'ajustement (χ^2) et les valeurs des facteurs R (Rp, Rwp) calculées par le l'affinement Rietveld sont donnés dans le tableau 21. Pour tous les échantillons, les valeurs de χ2, Rp, Rwp se sont révélées dans les limites autorisées ; tandis qu'avec l'augmentation de la teneur en cuivre, le paramètre de la maille tétragonale ′a′ diminue de x=0.00 jusqu'à x=0.05 puis augmente jusqu'à x=0.10 mais au-delà de x=0.10 il diminue. Le paramètre ′c′ augmente de x=0.025 jusqu'à 0.075 puis diminue de cette valeur de x à 0.15 et augmente de nouveau, ceci est peut-être due aux fluctuations de composition, et au désordre des cations dans un ou plusieurs sites cristallographiques ($Pb^{2+,}$ Zr^{4+} ou Ti^{4+}) de la structure PZT. Ces résultats sont aussi confirmés par Sanchez-Caceres et al[129]. Pour la structure rhomboédrique, le paramètre ′a′ présente un minimum à 10% alors que le paramètre ′c′ présente un maximum. Ainsi, les valeurs de Rp et Rwp pour tous les échantillons sont inférieures à 6.50 et 8.33 respectivement. De plus, la variation du facteur (χ^2) est comprise entre 1.12 et 2.30 avec la modification de la teneur en cuivre ce qui montre un bon affinement.


PZT
x=0.025
x=0.05
x=0.075
x=0.10
x=0.15
CuO
Intensity (arb. units)
2θ (°)

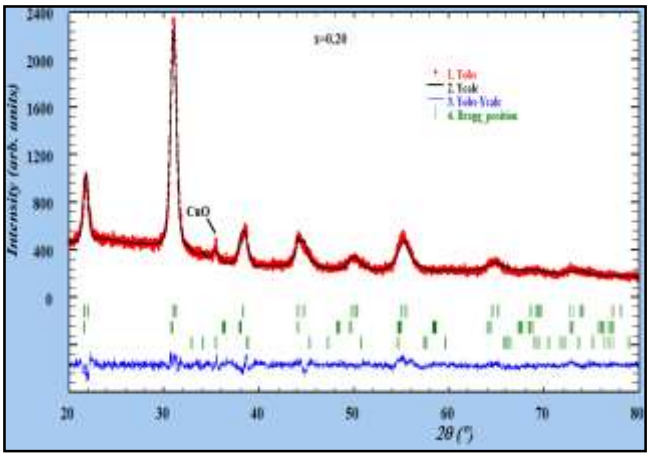


Figure II. 51 :Schéma XRD affiné par Rietveld des échantillons de PCxZT calcinés à 700 °C pendant 4 h

Tableau 21.Paramètres de maille (a, b), Volume, et les facteurs Rp, RWP ,χ2, pour les structures des céramiques PCxZT pour 0≤x≤0,2.

x	Paramètres de mailles (a,c) et % des phases				Rp (%)	R_{wp}	χ^2
	Rhom		Tet				
	(a,c)	%	(a,c)	%			
x=0.00	a= 5.7510 c=14.1262 V= 404.62	48.42	a=4.0402 c=4.1098 V= 67.08	51.58	3,92	4,97	1.12
x=0.025	a=5.7611 c=14.0768 V=404.63	16.40	a=4.0348 c=4.1044 V= 66.82	83.60	6.50	8.33	2.30
x=0.05	a=5.7289 c=14.1143 V= 401.18	62.96	a=4.0010 c=4.1157 V=65.88	37.04	5.03	6.50	1.65
x=0.075	a=5.7553 c=14.1792 V=406.75	77.96	a=4.0143 c=4.1430 V=66.84	22.04	6.40	7.97	2.12
x=0.10	a=5.6812 c=14.9518 V=417.94	8.70	a=4.0761 c=4.1220 V=68.48	91.30	5.24	6.79	1.48
x=0.15	a=5.7652 c=14.0799 V=405.29	10.66	a=4.0669 c=4.1032 V=67.86	61.60	4.93	6.34	1.35
x=0.20	a=5.8162 c=14.1804 V=415.44	11.05	a=4.0524 c=4.1099 V=67.49	64.47	4.73	6.22	1.29

Evolution de volume en fonction du taux de fer

La variation du volume de la maille des poudres PCxZT en fonction de la teneur en fer est illustrée sur la figure II.52. Le volume de la maille rhomboédrique diminue lorsque le taux de fer augmente de x=0.00 à 0.05 puis augmente linéairement jusqu'à x=0.10. Au-delà de x=0.10 il varie en oscillation. Nous observons un changement similaire que la structure rhomboédrique pour la phase tétragonale de x=0.00 à x=0.10 alors que de cette valeur le volume diminue. L'augmentation de volume peut être attribuée à la substitution d'un atome de plus grand rayon ionique r_{Pb2+} = 1.2 Å comparé à celui du r_{Cu2+} = 0.73 Å, alors que la diminution de volume peut attribuer au plus petit rayon ionique du r_{Ti4+} = 0.61Å et r_{Zr4+} = 0.72Å comparé à celui de r_{Cu2+} = 0.73 Å. En comparant les échantillons PFxZT et PCxZT, nous avons trouvé une variation similaire pour la structure rhomboédrique. Pour la phase tétragonale, les échantillons PFxZT ont une diminution relative par rapport au PZT pur alors que pour les matériaux PCxZT, ils présente un maximum à x=0.10.

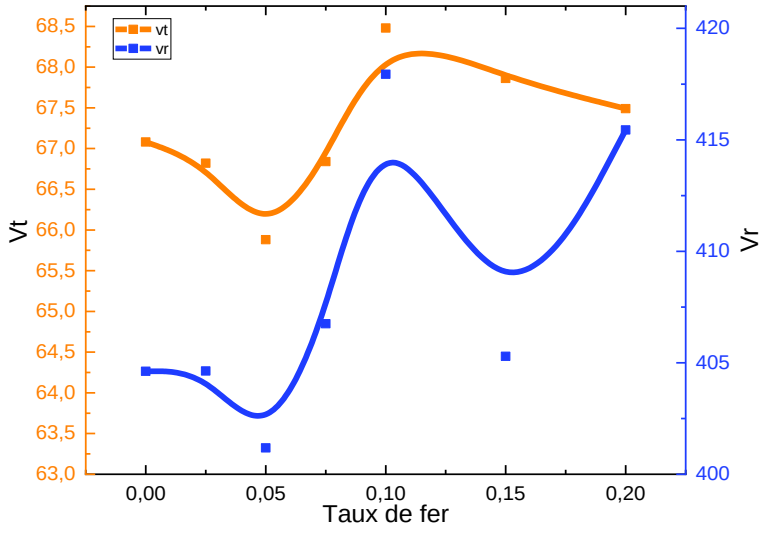


Figure II. 52 :Variation de volumes de mailles (rhom+tetr)) des céramiques PCxZT

L'évolution de la taille des grains des échantillons PCxZT

La figure II.53 et le tableau 22 présente l'évolution de la taille des grains calculée pour différentes compositions de PCxZT. Pour cela, nous avons utilisé le pic (110) le plus résolu, et qui se trouve autour de l'angle 2θ = 31°.Cette figure montre une diminution de valeur de taille des grains de x=0.00 à x=0.05 et delà une augmentation à 10% puis une diminution significative à 20%. Cette variation en taille des grains peut être expliquée par le fait que le cuivre présente

un rayon ionique plus petit que celui de Pb et plus grand que celui de Zr et Ti. Dans le processus d'incorporation du Cu dans la structure de PZT la valeur minimale de taille des grains est obtenue pour 20% de taux de Cu. Pour les échantillons PFxZT, nous avons trouvé une diminution quasi linéaire des tailles des grains quand le taux de Fe augmente alors quand dans le cas du dopant Cu, nous avons trouvé une variation non linéaire.

Tableau 22.Taille des grains des céramiques PCxZT

X%	0	2.5	5	7.5	10	15	20
Taille des grains (nm)	17.83	12.08	11.41	13.24	14.80	14.75	9.34

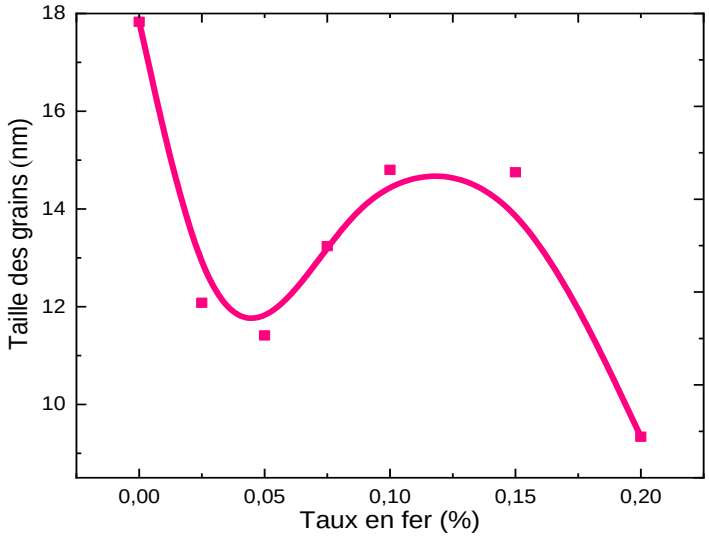


Figure II. 53 :Variation de la taille moyenne des grains de PCxZT

V.2 . Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des poudres PCxZT pour différentes concentrations (x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20) à température ambiante dans la gamme de nombres d'onde de 100-1000 cm^{-1} sont présentés dans la figure II.54. Pour le PZT pur (x = 0.00), les modes typiques 3A1 + B1 + 5E dans les pics Raman peuvent être clairement identifiés, avec huit pics principaux : 203 ; 274 ; 331 ; 507 ; et 552 ; 597 ; 717 ; et 775 cm^{-1}, correspondants au E(2TO), E+ B1, A1(2TO), E(3TO), E(4TO), A1(3TO), E(4LO), et A1(3LO), respectivement.

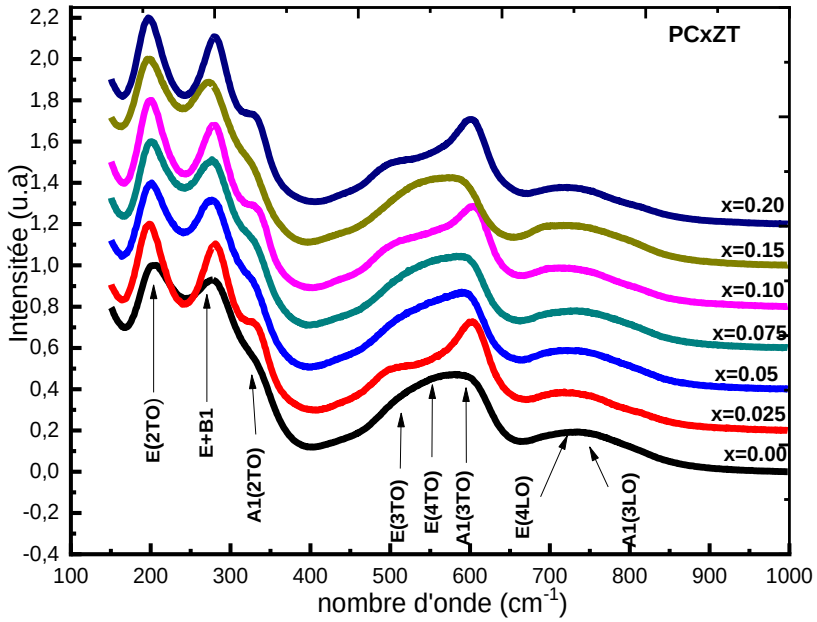
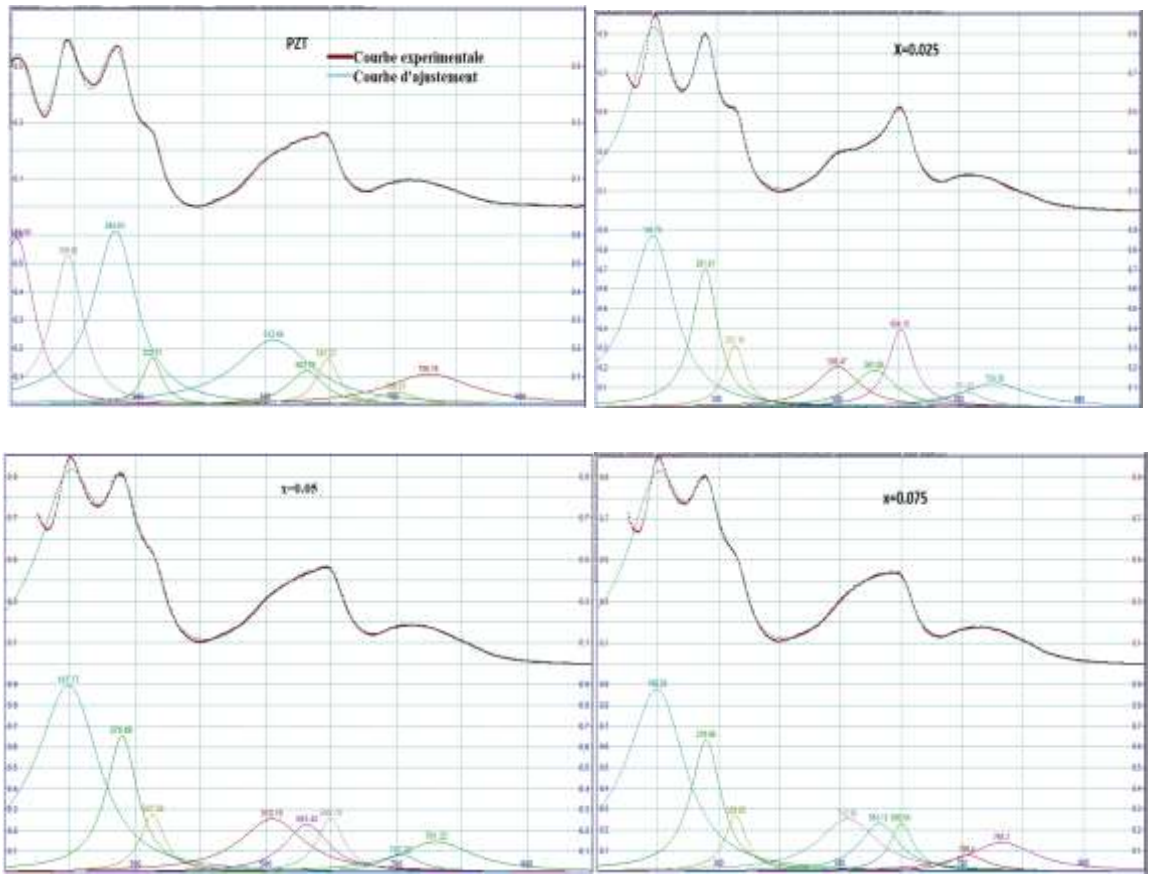


Figure II. 54 :Spectres Raman des échantillons de PCxZT calcinés à 700 °C (4 h).

Le mode E+B1 confirme l'existence d'une structure rhomboédrique et tétragonale[130]. Le mode E(TO3) observé vers 507cm^{-1} est attribué aux vibrations symétriques d'étirement (O-Ti-O) des groupes octaédriques [TiO_6][141][100]. Les valeurs obtenues pour l'échantillon pur sont en bon accord avec Buixaderas et al. [98]et aussi avec Deluca et al [99]. Pour les échantillons de PZT dopés au Cu, des pics similaires ont été observés, mais l'intensité de ces pics est modifiée avec l'augmentation de la teneur en Cu. En effet, l'intensité du mode A1(T2O) qui représente la phase tétragonale augmente avec l'augmentation du taux de Cu indiquant l'augmentation du pourcentage de la phase tétragonale, ce mode est déplacé vers les nombres d'onde plus bas de x=0.00 à =0.075 puis augmente au-delà de x=0.075. Les modes E(3TO) et A1(3TO) fluctuent d'une valeur de x à l'autre. Le changement des différents pics des spectres Raman indique la modification structurelle causée par la substitution de Pb^{2+}, Zr^{4+} ou Ti^{4+} par Cu^{2+}. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par la DRX. Ces résultats sont cohérents avec les résultats rapportés dans la littérature[142].

Dans le cas du dopage de PZT au Cu, toutes les bandes Raman sont présents dans tous les échantillons inversement au cas de dopage au Fe où nous avons observé la disparition du modes A1(2TO) à partir de x=0.10. En plus les modes E(3TO) et A1(3TO) ont décru quand la teneur en fer augmente dans les matériaux PFxZT, alors qu'ils ont fluctué quand la teneur de Cu augmente dans les échantillons PCxZT.

L'ajustement des spectres Raman avec le logiciel ″Peakfit″ est montrée dans la figure II.55 le centre et la largeur à mi-hauteurs des différentes bandes Raman sont illustrés dans le tableau 23. A partir de ces résultats, nous observons que toutes les modes Raman des poudres PCxZT sont déplacées en fonction du taux de Cu. En effet, le mode A1(T2O) se déplace vers les basses fréquences jusqu'à x=0.075 puis change en zig zag au-delà de x=0.075, alors que les autres modes sont déplacés en oscillation. Cette oscillation peut être attribuée à la substitution d'un atome lourd (Cu (63.54)) par un atome léger (Ti (47,86)) ou un atome léger (Cu (63.54)) par un atome lourd (Pb (207.2) ou (Zr (91.22)).



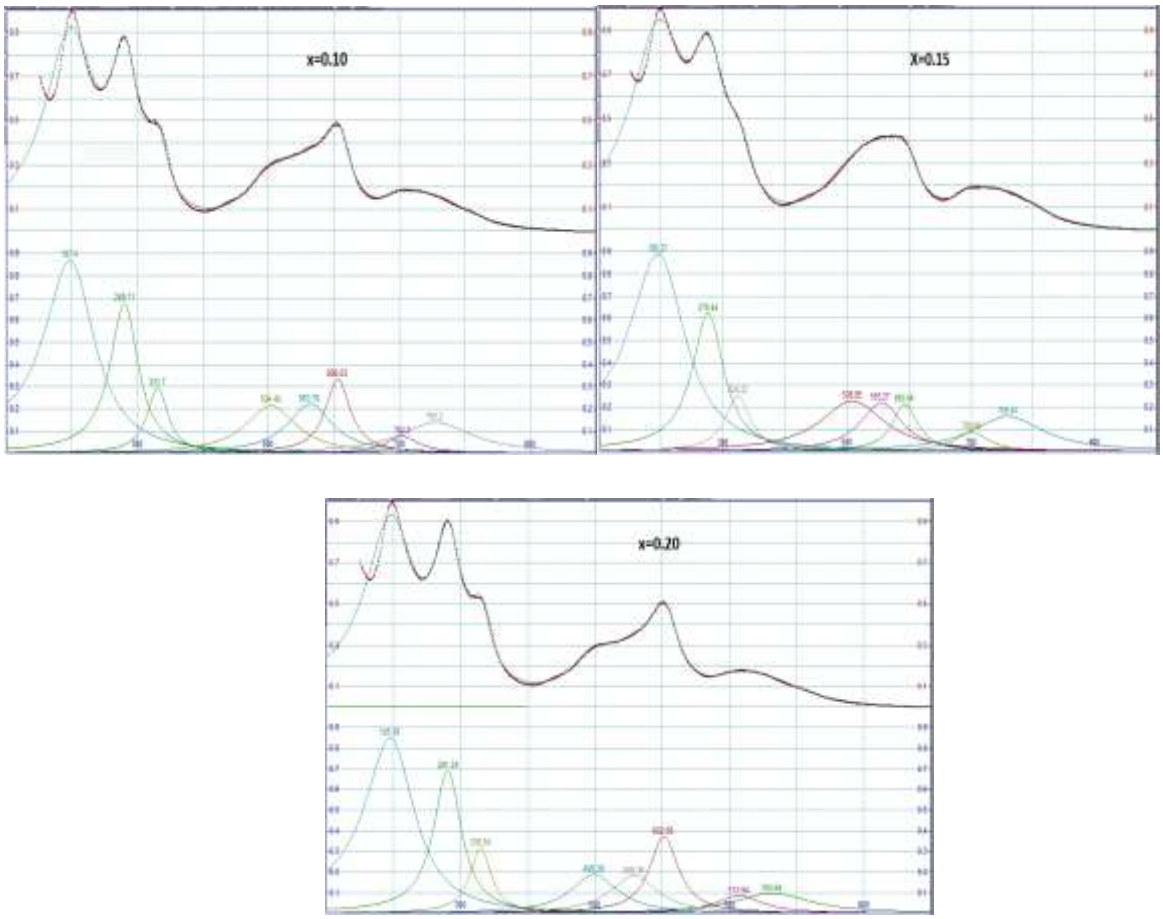


Figure II. 55 :Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel Peakfit pour les céramiques PCxZT

Tableau 23.Positions et largeur à mi-hauteur des bandes actives en Raman Pour les poudres PCxZT

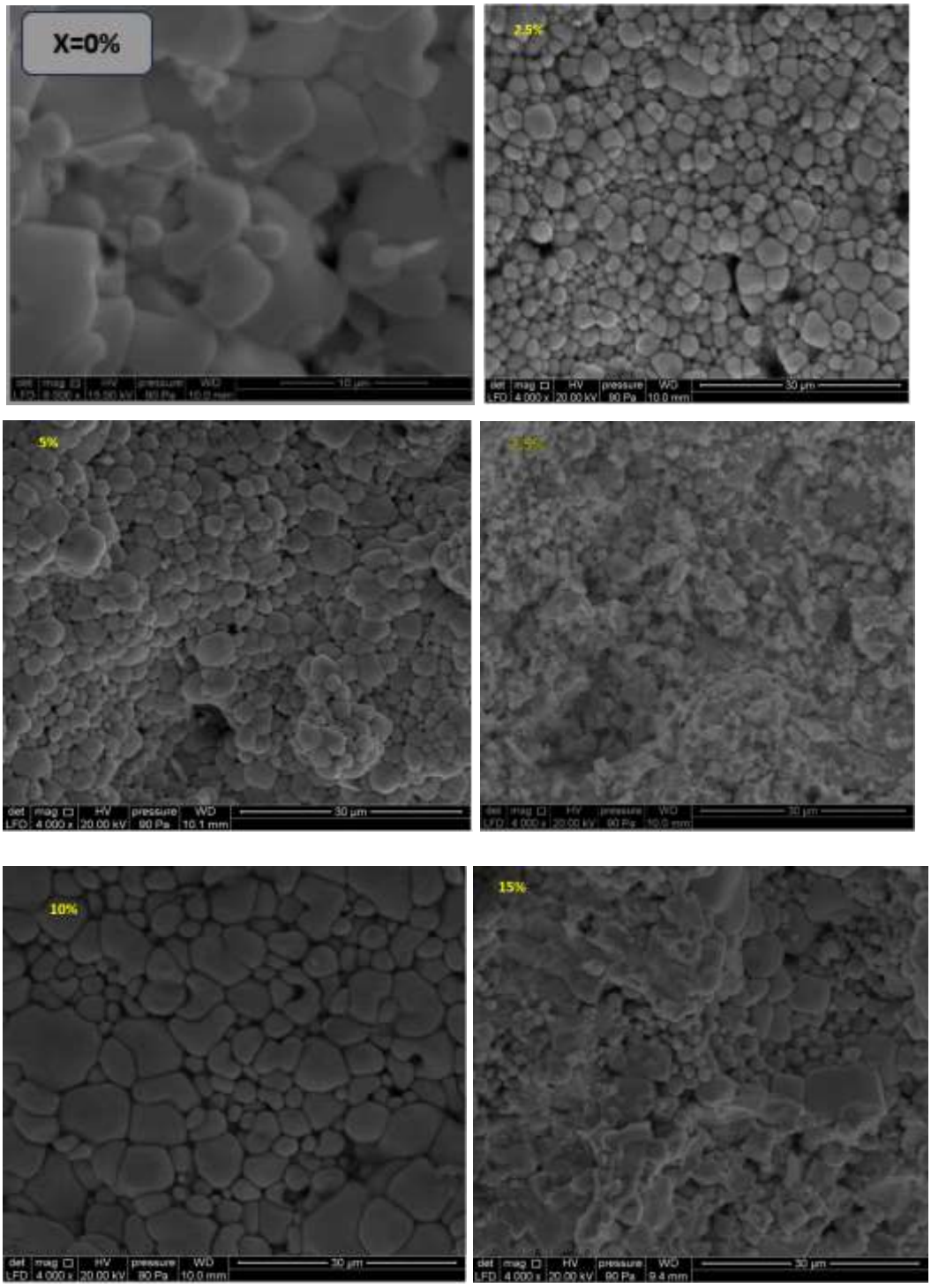
Modes	x= 0.00	x= 0.025	x= 0.05	x= 0.075	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
E(T2O)	189.92	194.79	197.76	199.39	197.4	195.27	195.56
	F=59	F=94	F=119	F=119	F=96	F=113	F=92
E+B1	264.63	281.81	279.89	279.98	280.71	276.44	281.24
	F=83	F=51	F=59	F=61	F=52	F=62	F=50
A1(T2O)	322.71	331.81	327.37	326.85	331.7	324.22	330.54
	F=37	F=40	F=45	F=44	F=38	F=49	F=38
E(T3O)	512.69	500.47	510.15	512.95	504.49	508.85	499.39
	F=145	F=87	F=120	F=117	F=93	F=124	F=84
E(T4O)	563.78	561.09	563.41	564.19	563.7	555.27	558.36
	F=68	F=84	F=81	F=78	F=83	F=81	F=84

A1(T3O)	597.27	604.15	599.77	600.54	606.03	593.49	602.56
	F=42	**F=51**	**F=50**	**F=47**	**F=46**	**F=50**	**F=51**
E(L4O)	704.27	711.03	707.24	709.4	704.3	700.99	713.94
	F=73	**F=72**	**F=74**	**F=76**	**F=63**	**F=66**	**F=84**
A1(L3O)	756.76	759.38	761.22	765.3	755.2	759.44	763.64
	F=166	**F=138**	**F=138**	**F=134**	**F=135**	**F=138**	**F=138**

V.3 . La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin d'étudier la morphologie et la taille des particules des produits, les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons PCxZT, ont été obtenues et montrées dans la figure II.56. La micrographie des céramiques PCxZT révèle l'existence de grains irréguliers et denses, de forme quasi quadratique avec la présence de petits grains sphériques. Nous observons aussi que la distribution de la taille des grains pour toutes les céramiques diffère d'un échantillon à un autre. Pour x=0.15 et x=0.20, nous remarquons que la microstructure est constituée de grains homogène de forme sphérique.

Le dopage du matériau PZT au cuivre affecte la taille moyenne des grains. L'évolution de la taille moyenne des grains des céramiques PCxZT frittés à 1100°C/4h en fonction du pourcentage du Cu est montrée dans le tableau 24 et la figure II.57. D'après ces résultats, la taille moyenne des grains diminue légèrement pour x=0.025 puis augmente pour x=0.05. Au-delà de cette valeur, elle diminue jusqu'à x=0.10 et devient minimale à x=0.20 (3.11 μm). Ces résultats montrent un réarrangement au niveau de la structure et donc les paramètres de maille trouvés dans la DRX.


X=0%
2.5%
5%
10%
15%

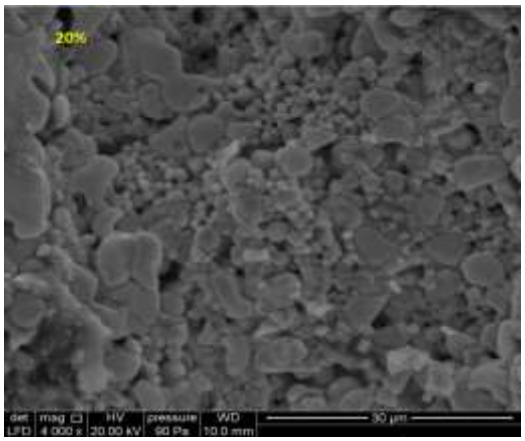


Figure II. 56 :Micrographies MEB pour PCxZT pour x = 0.00, 0.025, 0.5, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20.

Tableau 24.Taille des grains des céramiques PCxZT des pastilles frittées à 1100°C (4h)

Taux en Fe(x%)	Taille des grains (µm)
0.00	3.76
0.025	3.72
0.05	3.79
0.075	3.71
0.10	3.42
0.15	3.53
0.20	3.11

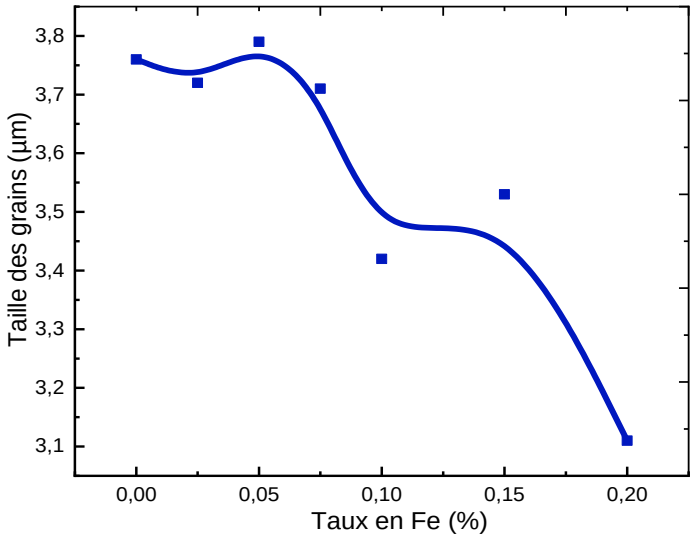
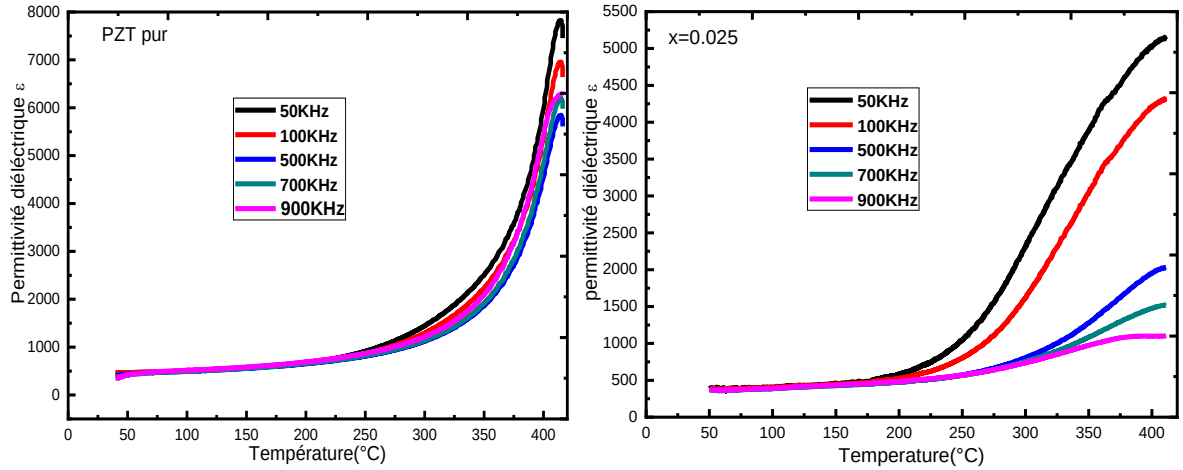


Figure II. 57 :Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C /4h de PCxZT

V.4 . Propriétés diélectriques

V.4.1 . Evolution de la permittivité relative des matériaux PCxZT en fonction de la température

La figure II.58 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences (basses fréquences < 1 MHz) pour toutes les céramiques PCxZT avec x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20. Pour le PZT pur, la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et atteint une valeur maximale à température de Curie Tc = 410 ºC. Le comportement diélectrique observé correspond à la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique[143][10]. Pour x=0.025, 0.05, 0.075, 0.15 et 0.20 nous observons que la constante diélectrique augmente lorsque la température augmente et présente une dispersion diélectrique sur une large gamme de températures autour d'une température maximale Tm. Le maximum de cette anomalie et donc la température Tm se déplace vers les hautes températures pour x=0.025, 0.05, 0.075, 0.15 et vers les basses températures pour x=0.20 lorsque la fréquence augmente. Pour x=0.10, la permittivité diélectrique augmente rapidement et peut atteindre un maximum vers des températures supérieures à 420°C.



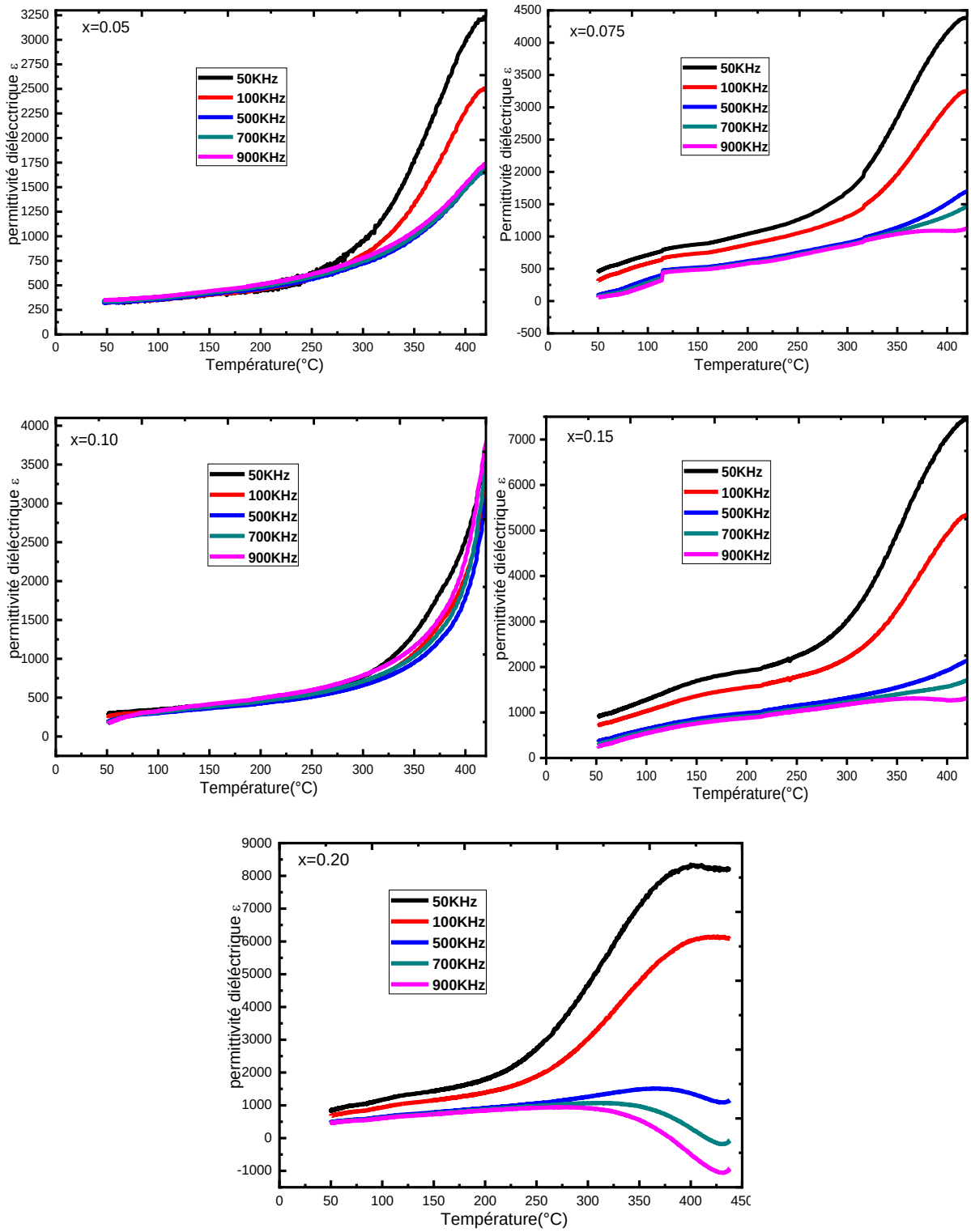
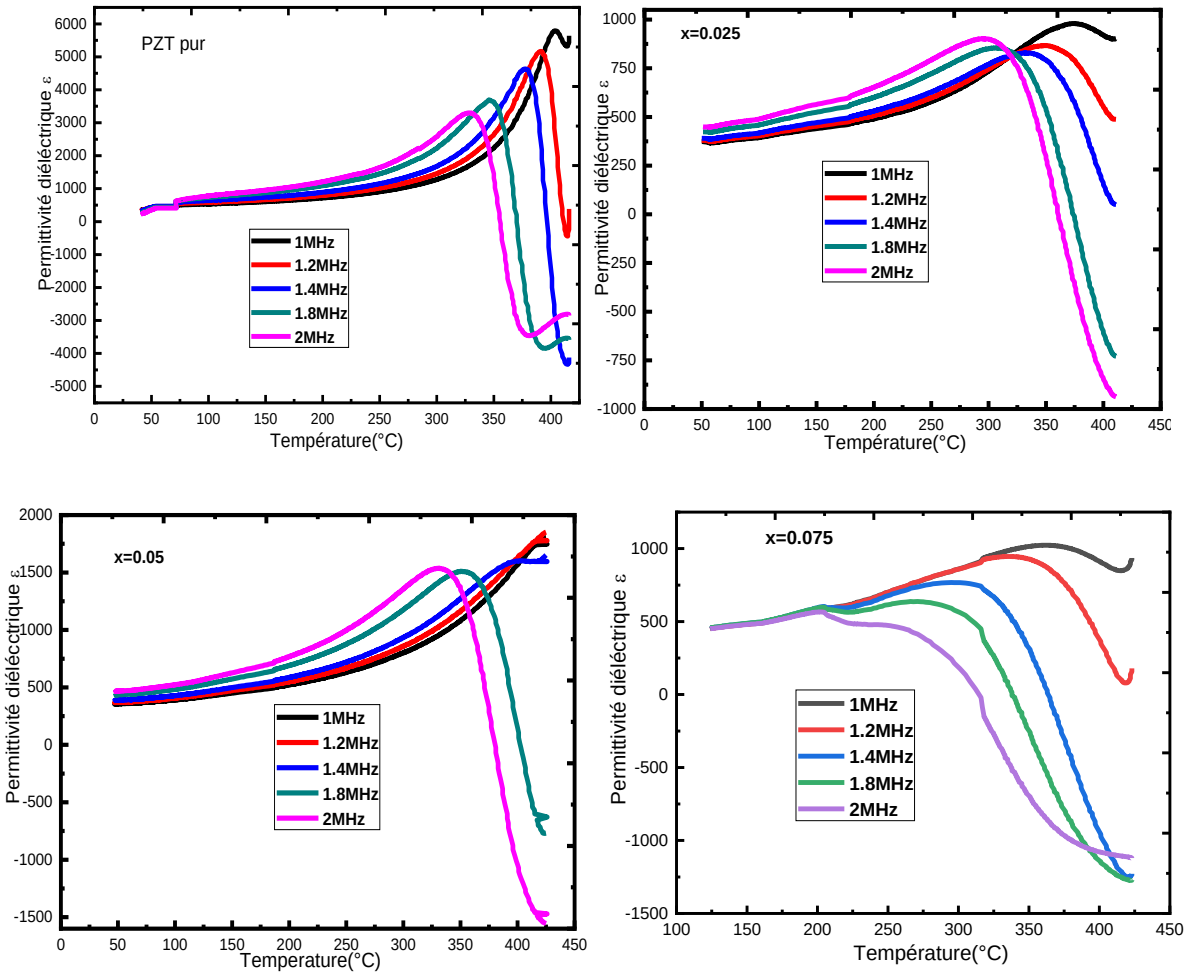


Figure II. 58 :Constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PCxZT à différentes fréquences (f) < 1 MHz

La figure II.59 montre la variation de la constante diélectrique des céramiques étudiées en fonction de la température à des fréquences plus élevées (f > 1 MHz). Le comportement de

PZT pur présente la résonance diélectrique. Pour les échantillons dopés au Cu et pour toutes les fréquences, lorsque température augmente la permittivité diélectrique augmente et passe par un maximum qui se déplace vers les basses températures quand la fréquence augmente indiquant aussi la résonance observée dans le PZT pur. La valeur maximale de la permittivité ε_{max} et Tm diminuent avec l'augmentation de la teneur en Cu jusqu'à x = 0.05 et augmentent ensuite jusqu'à x = 0.10, indiquant l'effet du dopage Cu^{2+} sur les propriétés diélectriques de la céramique PZT. Le tableau 25 montre les valeurs de Tm et ε_{max} aux fréquences 1MHz,1.4MHz et 1.8 MHz. D'après ce tableau et la figure II.60, nous observons le même comportement pour toutes les fréquences. En effet, la valeur maximale de la constante diélectrique montre une diminution rapide de x=0.00 à x=0.025 puis elle varie en fluctuation en augmentant le taux de Cu ce qui peut être dû n'est pas seulement à la substitution de Pb par Cu mais aussi possible à la substitution de Ti ou de Zr par le Cu. La valeur maximale de la constante diélectrique est de l'ordre de 4640 à 377°C et 944 à 316°C pour x=0.00 et x=0.075 respectivement à la fréquence 1.4MHz. Le phénomène de la résonnance a été trouvé aussi dans le cas des matériaux PFxZT.



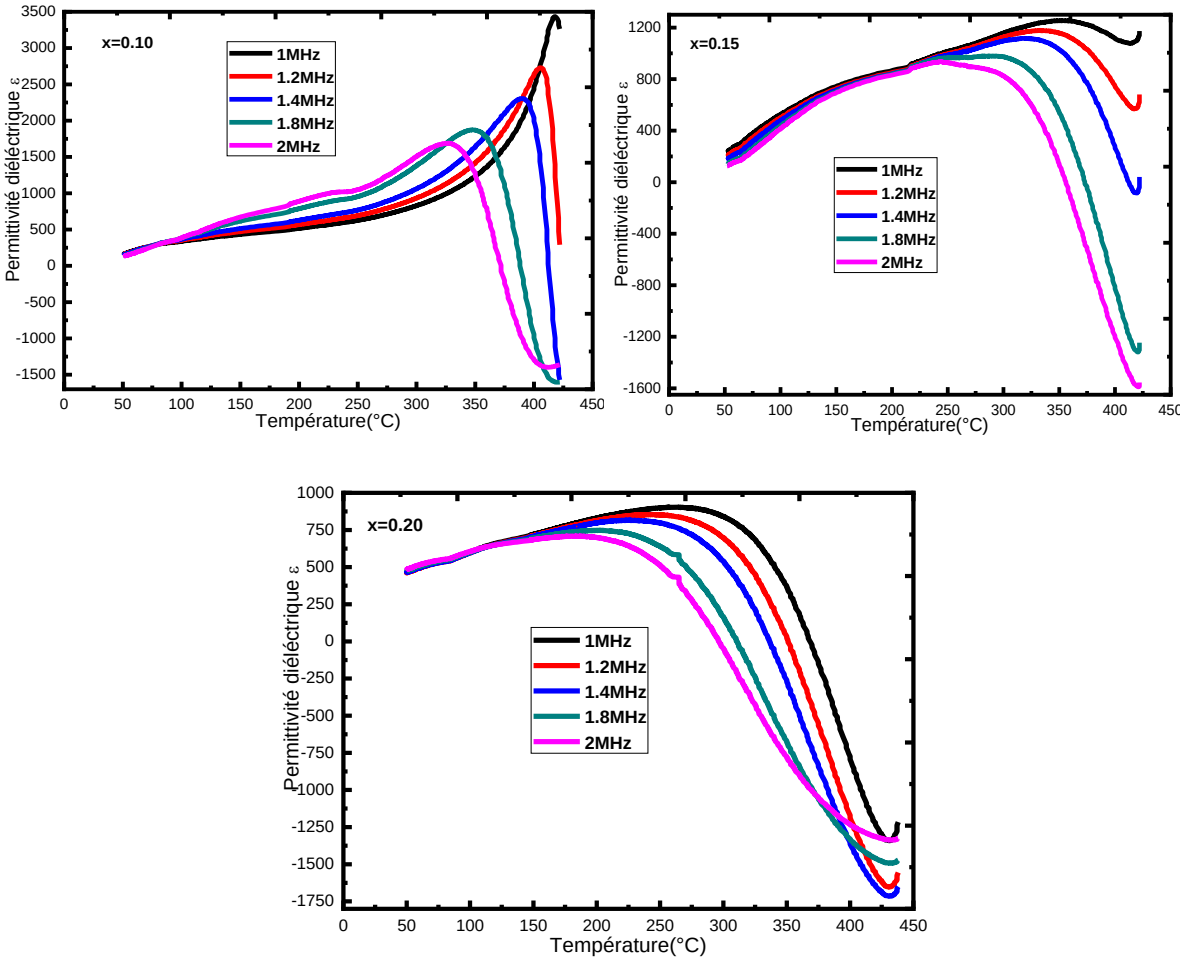


Figure II. 59 :Constante diélectrique en fonction de la température des céramiques PCxZT à différentes fréquences f > 1 MHz

Tableau 25.Valeur maximale de la constante diélectrique εr et de la température de transition (Tm) des céramiques PCxZT

Fréquences	1MHz		1,4MHz		1,8MHz	
PCxZT	Tm	εr max	Tm	εr max	Tm	εr max
X= 0.00	402	5877	377	4640	344	3787
X= 0.025	375	998	332	852	309	849
X= 0.05	418	1841	396	1640	352	1538
X= 0.075	359	1111	316	944	265	719
X= 0.10	417	3442	389	2335	346	1879
X= 0.15	342	1350	312	1222	280	1073
X= 0.20	263	1007	217	833	176	722

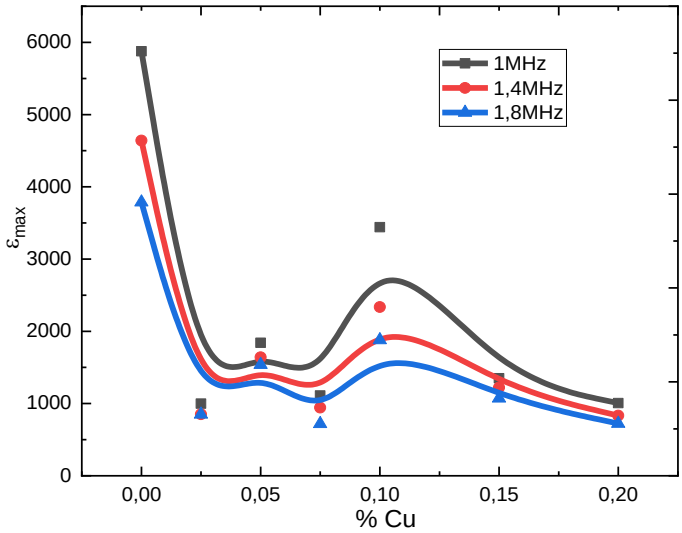
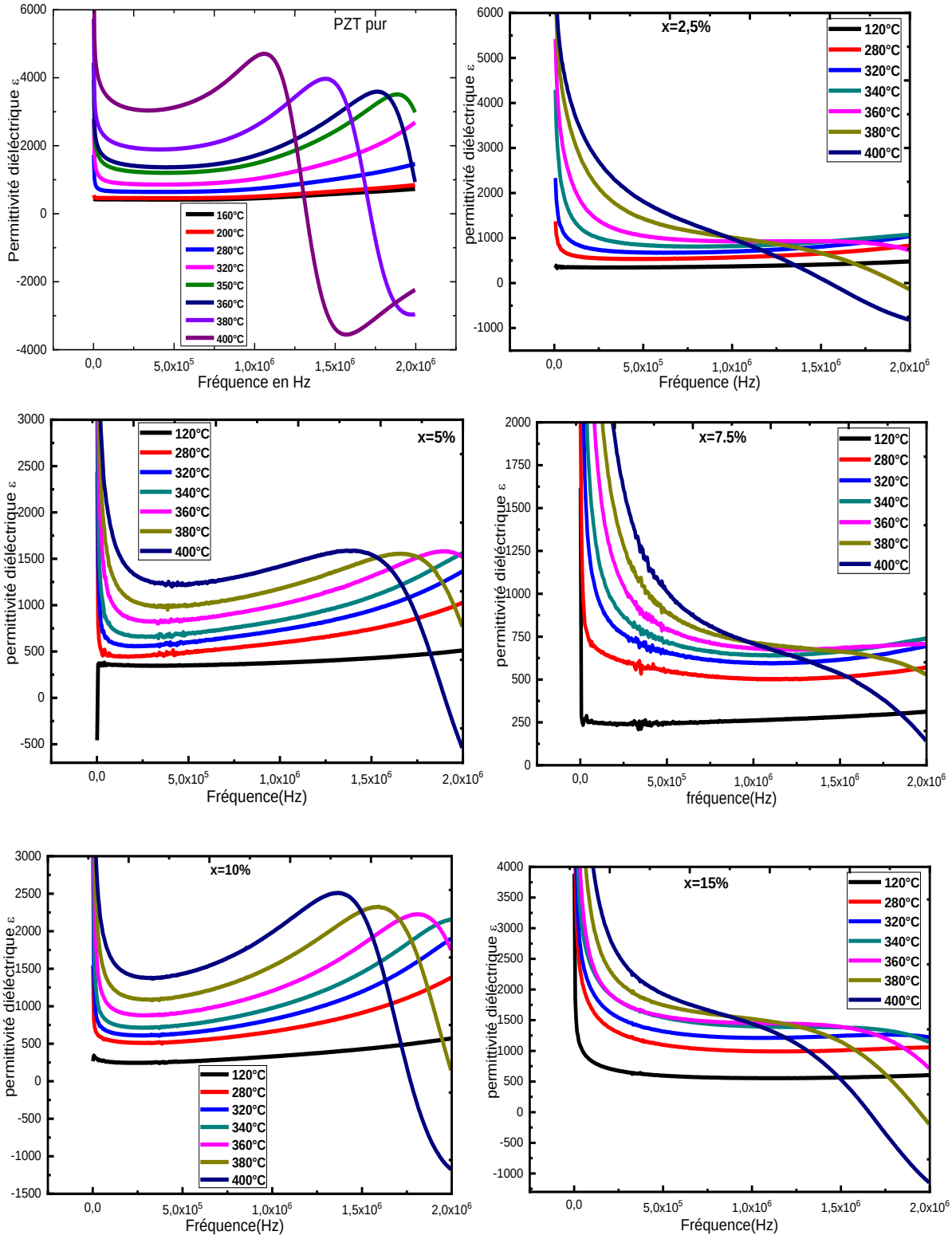


Figure II. 60 :Evolution de la permittivité diélectrique maximale en fonction de taux de Cu pour les céramiques PCxZT à différentes fréquences.

V.4.2. La permittivité diélectrique ε_r des céramiques PCxZT en fonction de la fréquence

La figure II.61 montre que pour x = 0.00, la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et atteint une valeur maximale ε_{rmax}. A partir de ce maximum, le spectre de ε_r diminue et passe par un minimum puis augmente de nouveau. Nous pouvons remarquer que la constante diélectrique maximale ε_{rm} augmente avec l'augmentation de la température et se déplace vers les basses fréquences. Ce phénomène est dû à la résonance diélectrique. Cette évolution de ε_r en fonction de la variation de fréquence est en bon accord avec nombreux travaux rapportés dans la littérature [109][144][145]. Nous observons que les valeurs de la fréquence de résonance (valeur maximale) augmentent pour x = 0.05 et diminuent pour x = 0.10. En outre, la permittivité maximale ε_{rmax} diminue pour x = 0.05 et augmente pour x = 0.10. La même évolution se retrouve dans le cas de la constante diélectrique en fonction de la température à des fréquences plus élevées. Cette variation en fluctuation peut être due à la saturation de la structure lors d'insertion du cuivre dans le site Pb d'où la substitution de Ti/Zr par le Cu de la matrice PZT. Pour 5% de Cu nous avons trouvé la résonnance diélectrique, alors que pour 5% de fer, nous avons trouvé la relaxation diélectrique.


PZT pur
Permittivité diélectrique ε
Fréquence en Hz
160°C
200°C
280°C
320°C
350°C
360°C
380°C
400°C
x=2,5%
permittivité diélectrique ε
Fréquence (Hz)
120°C
280°C
320°C
340°C
360°C
380°C
400°C
x=5%
permittivité diélectrique ε
Fréquence(Hz)
x=7.5%
permittivité diélectrique ε
fréquence(Hz)
x=10%
permittivité diélectrique ε
Fréquence(Hz)
x=15%
permittivité diélectrique ε
Fréquence(Hz)

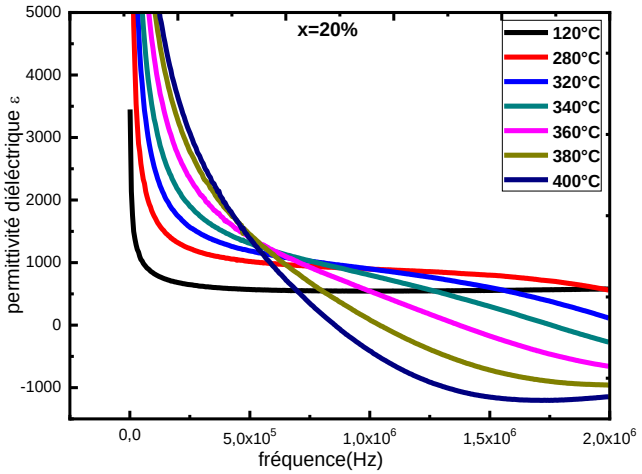


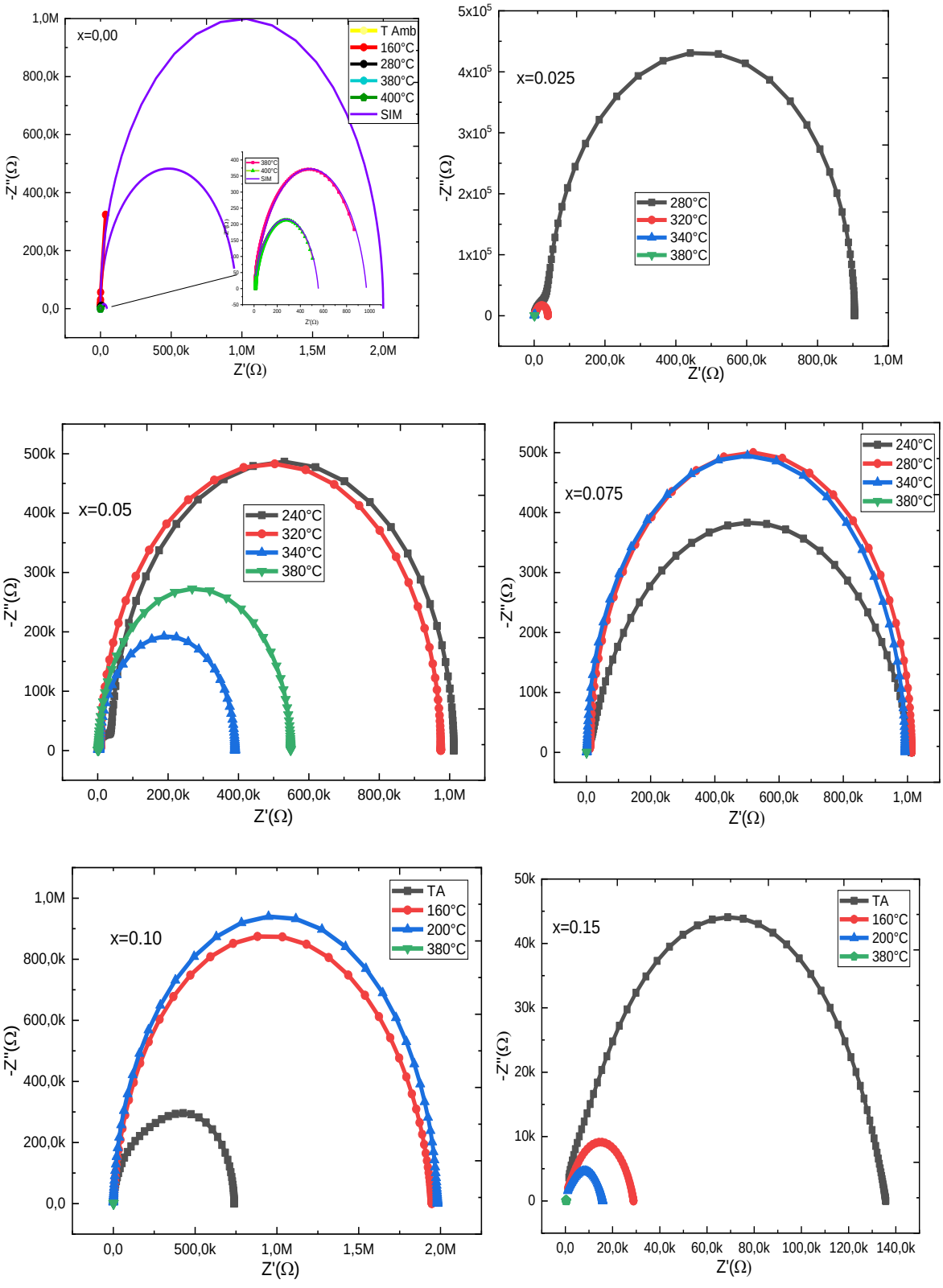
Figure II. 61 :Constante diélectrique en fonction de la fréquence des céramiques PCxZT à différentes températures.

V.5 . Etude des propriétés électriques

V.5.1 . Variation de Z″ en fonction de Z′ des céramiques PCxZT

La figure II.62 montre les spectres d'impédance complexe Z"(Z′) mesurés à différentes températures pour les céramiques PCxZT. Les spectres d'impédance sont caractérisés par l'apparition des arcs semi-circulaires dont le tracé d'évolution change avec l'augmentation de la température. La présence d'un seul arc semi-circulaire indique que le processus électrique dans le matériau est essentiellement dû à la contribution du matériau en vrac (intérieur du grain). Le processus électrique à ces températures peut être attribué à des phénomènes intra-grains. Pour x=0.00, x=0.05, x=0.075 et x=0.10, nous observons que le rayon de semi arc circulaire augmente avec l'augmentation de la température pour des températures et diminue pour des autres températures. La diminution du rayon montre un comportement à coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) des céramiques alors que l'augmentation du rayon indique un comportement à coefficient de résistivité thermique positif (PTCR). Le centre des arcs de ces compositions est situé sur l'axe des abscisses ce qui indique une relaxation de type Debye. Pour x=0 .025, x=0.15 et x=0.20, on remarque que l'origine de l'arc semi-circulaire se déplace vers l'origine du tracé du plan complexe indique une diminution du comportement résistif de l'échantillon qui est attribuée à la conduction aux joints de grains avec l'augmentation de la température. Nous observons (Pour x=0.025,0.15 et 0.20) que le centre des arcs circulaires se situe en dessous de l'axe réel ce qui indique un comportement de relaxation de type non-Debye. Dans le cas des échantillons PFxZT, toutes les céramiques montrent un comportement NTCR et une relaxation de type Debye alors pour les échantillons PCxZT les céramiques de 5, 7 et

10% montrent un comportement NTCR de type Debye et les autres échantillons indiquent un comportement PTCR de type non Debye.



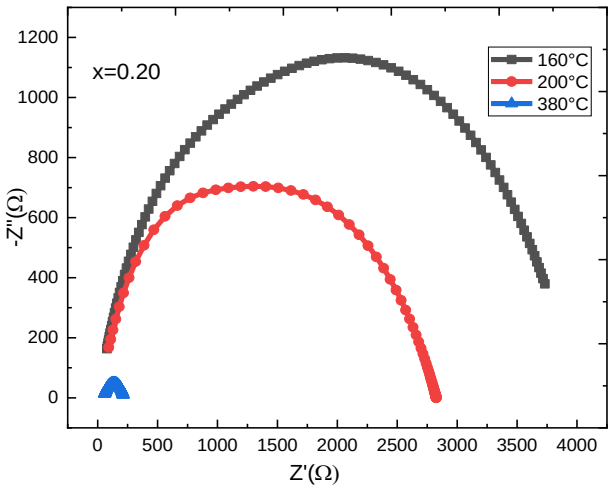
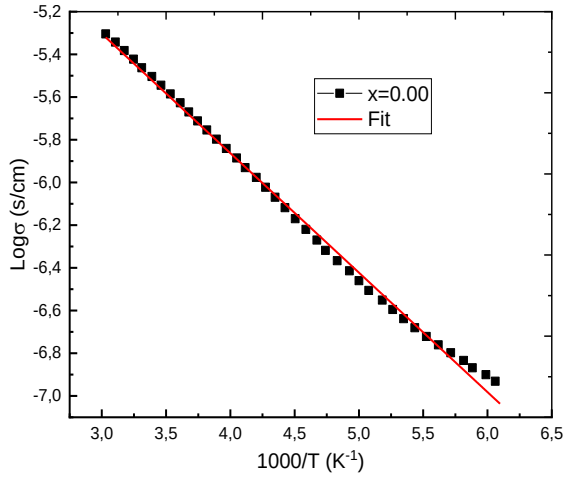
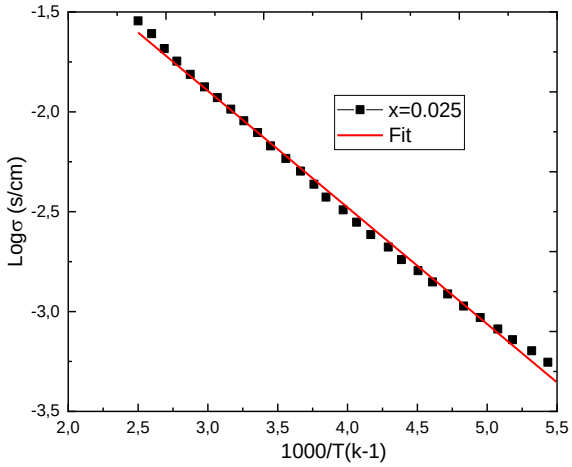


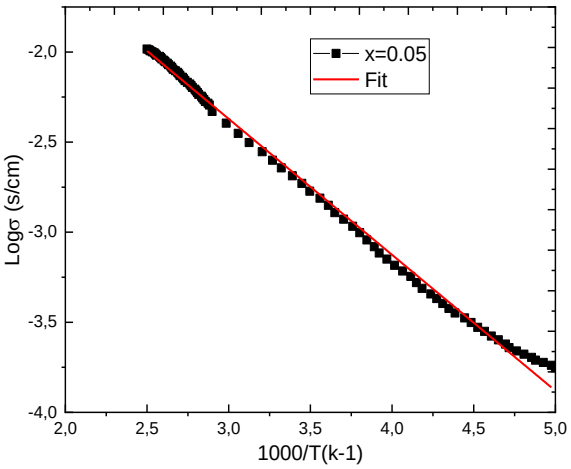
Figure II. 62 :Diagramme de Cole-Cole Z″(Z′) des céramiques PCxZT

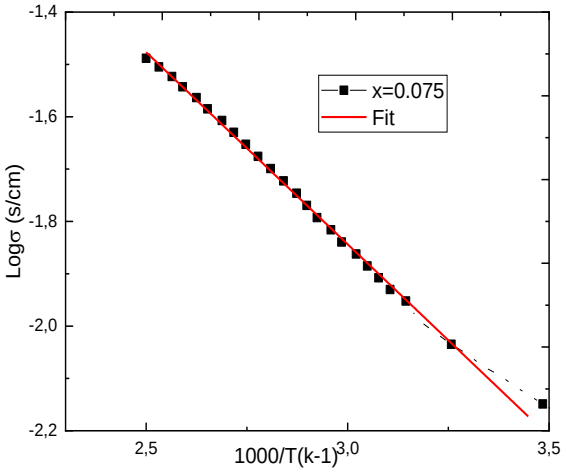
V.5.2 . Energie d'activation des céramiques PCxZT

La variation de la conductivité avec l'inverse de la température est montrée dans la figure II. 63. Le type de dépendance de la température dans la conductivité indique que la conduction électrique dans le matériau est un processus activé par la température. Le caractère linéaire de la dépendance de log σ à 100 kHz par rapport à 10^3/ T a permis de déterminer l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PCxZT avec différentes teneurs en Cu selon la relation d'Arrhenius.


x=0.00
Fit
Logσ (s/cm)
1000/T (K-1)


x=0.025
Fit
Logσ (s/cm)
1000/T(k-1)


x=0.05
Fit
Logσ (s/cm)
1000/T(k-1)


x=0.075
Fit
Logσ (s/cm)
1000/T(k-1)

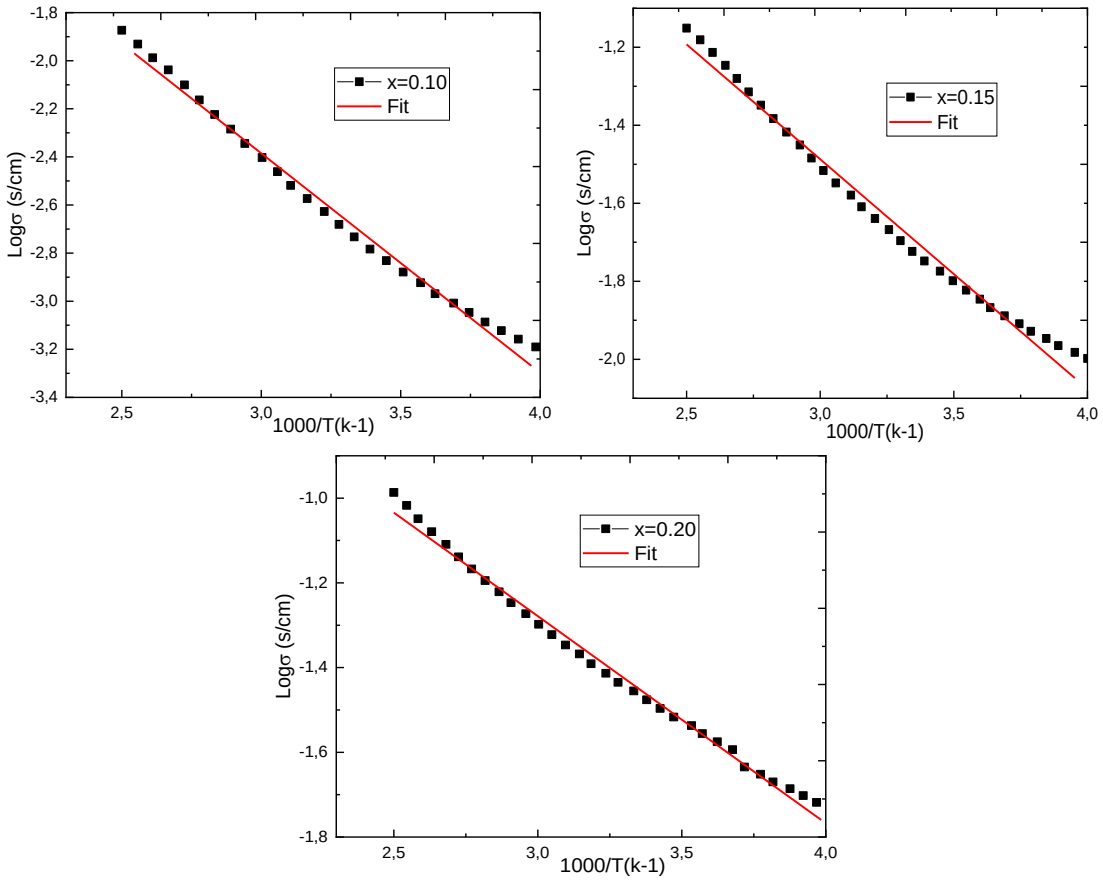


Figure II. 63 : Énergie d'activation (Ea) des céramiques PCxZT obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius

Le tableau 26 et la figure II.64 montrent l'énergie d'activation en fonction du taux de Cu pour les céramiques PCxZT. Nous observons que l'énergie d'activation augmente lorsque le taux de Cu augmente relativement jusqu'à x=0.10, au-delà de x=0.10, elle diminue. L'énergie d'activation de nos échantillons est de faibles valeurs, ce qui est peut-être dû au transport des porteurs par saut entre les états localisés de manière désordonnée [146]. Dans les matériaux ferroélectriques de type pérovskite, les lacunes d'oxygène sont considérées comme des porteurs mobiles et leur ionisation crée des électrons conducteurs, qui sont facilement activés thermiquement[133]. Cela suggère clairement que la conduction à haute température des porteurs de charge est due à des vacances d'oxygène. En effet, l'augmentation de la conductivité avec la température peut être envisagée du fait que les lacunes d'oxygène dues à la perte d'oxygène sont généralement crées pendant le frittage et que la compensation de charge suit la réaction de Kröger-Vink [147][148]: $O_0^x \rightarrow 1/2O_2 + V_0^x$ qui peuvent laisser derrière eux des électrons libres, ce qui les rend de type "n". Pour les céramiques PFxZT, l'énergie

d'activation atteint la valeur maximale pour x=2.5% mais pour les céramiques PCxZT, la valeur maximale est trouvée pour x=10%.

Tableau 26 : Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques PCxZT à 100 kHz

Valeurs de x	Energie d'activation
x=0.00	0.11
x=0.025	0.11
x=0.05	0.149
x=0.075	0.145
x=0.10	0.18
x=0.15	0.11
x=0.20	0.095

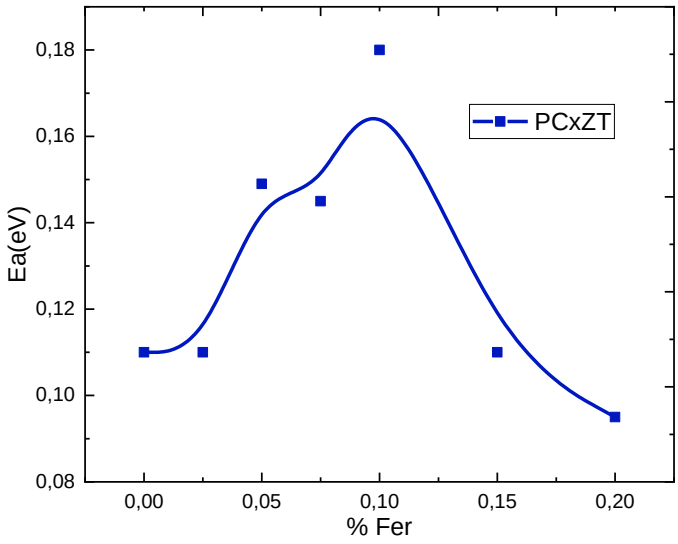


Figure II. 64: Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques PCxZT

VI . Caractérisation des poudres PZTCx par diffraction des rayons X

La figure II.65 montre la diffraction des RX des échantillons PZTCx pour différentes valeurs de x (0.00, 0.025,0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20). Pour le PZT pur, nous observons que la poudre de PZT cristallise dans la phase pure sans présence de phases secondaire. L'affinement Rietveld montre que le matériau PZT cristallise dans deux phases rhomboédrique et tétragonale. Pour les échantillons dopés, les spectres DRX montrent en plus des deux phases observées dans le matériau PZT (rhomboédrique et tétragonale) la présence des phases secondaires dues au PbO [106] et au CuO. L'intensité de ces deux phases augmentent avec

l'augmentation du taux de Cu dans le matériau PZT. Nous concluons donc que pour remédier à ceci il fallait augmenter le temps d'agitation ou/ et la température de calcination.

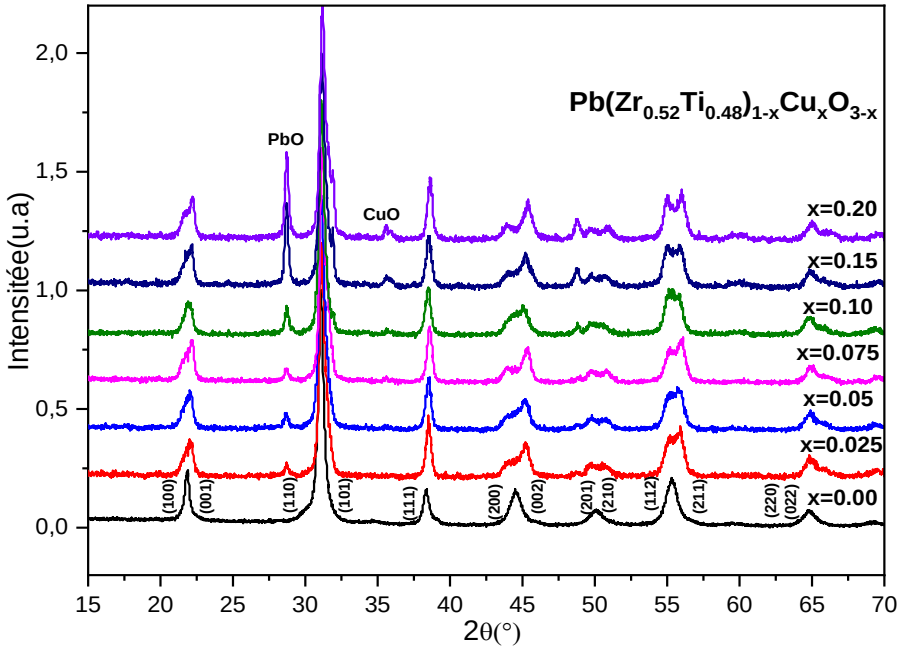


Figure II. 65 :Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres PZTCx calcinées à 700 °C/4h

VI.1 . Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons préparé quatre matériaux céramiques PFxZT, PZTFx, PZTCx et PCxZT ($0.00 \leq x \leq 0.20$) par la méthode sol gel avec une température de calcination de 700 °C. Nous avons présenté les différentes techniques expérimentales permettant la caractérisation de nos matériaux. La DRX et la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage (MEB) permettent de caractériser les propriétés structurales des matériaux. L'analyse diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences et en fonction de la fréquence à différentes températures a été étudiées. Les mesures Cole-Cole et conductivité électrique sont utilisées pour la caractérisation électrique du matériau, notamment les phénomènes de relaxation et de conduction.

- ✓ Les mesures DRX montrent que tous les échantillons PFxZT et PZTFx présentent deux structures cristallines pérovskite pure rhomboédrique et tétragonale de groupe d'espace R3c et P4mm respectivement. Les résultats de la spectroscopie Raman des matériaux PFxZT et PZTFx concordent avec les résultats de la DRX.

- ✓ Les images MEB des céramiques PFxZT montrent des grains de forme quasi tétragonale avec la présence de petits grains sphériques et l'évolution de la taille moyenne des grains montre une diminution relative par rapport au PZT pur. Pour les céramiques PZTFx, les micrographies MEB montrent des grains quasi-sphérique et l'évolution de la taille moyenne des grains présente un minimum à x=0.075.
- ✓ Les mesures diélectriques des céramiques PFxZT montrent un décalage de la température de transition de phase vers les hautes températures pour x= 7.5% et 10% alors qu'elle est décalée vers les basses températures pour x=2.5, 5, 15 et 20%. Elles présentent aussi un phénomène de résonnance aux hautes fréquences. Ce phénomène est trouvé aussi dans le cas de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence. Pour les céramiques PZTFx et aux basses fréquences, la température de transition se déplace vers les basses températures lorsque le taux de fer augmente alors qu'aux hautes fréquences la variation de la constante diélectrique montre un phénomène de résonnance.
- ✓ Les courbes Cole-Cole de l'impédance dans les céramique PFxZT montrent un comportement NTCR et une relaxation de type non Debye pour x=0.05 et de type Debye pour les autres échantillons. Pour les céramiques PZTFx, la relaxation est de type Debye.
- ✓ La conductivité électrique de nos échantillons montre un déplacement vers une zone indépendante de la fréquence quand la température augmente et le comportement de la conductivité en fonction de la fréquence est lié à la loi de puissance de Jonscher.
- ✓ Les propriétés optiques des matériaux PZTFx montrent que l'énergie du gap diminue lorsque la teneur du fer augmente et les échantillons ont le comportement des semi-conducteurs.
- ✓ Dans le cas des échantillons PFxZT, l'énergie d'activation Ea montre une augmentation de x=0.00 à 0.025, au-delà de x=0.025 elle présente une diminution relative. Pour les échantillons PZTFx, elle diminue de x=0.025 à x=0.15 puis augmente légèrement.
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X montrent que les poudres PZTCx cristallisent dans les phases pérovskites (rhomboédrique et tétragonale) avec la présence des phases secondaires PbO et CuO. Les poudres PCxZT cristallisent dans la phase pérovskite rhomboédrique et tétragonale pour les échantillons de $x \leq 10$, alors que pour x=0.15 et x=0.20 nous détectons la présence d'un pic secondaire CuO. Les résultats Raman

montrent huit modes actifs 3A1 + B1 + 5E dans nos échantillons et confirment les résultats de DRX.

- ✓ L'analyse microstructurale des céramiques montre que les images MPB sont constituées de grains irréguliers et denses.
- ✓ L'étude détaillée des propriétés diélectriques du PCxZT en fonction de la température à différentes fréquences montre que la constante diélectrique maximale et la température de transition dépendent fortement de la teneur en Cu du PCxZT.
- ✓ La relaxation est de type Debye pour les céramiques pour x=0.00, x=0.05, x=0.075 et x=0.10 et de type non-Debye pour x=0 .025, x=0.15 et x=0.20.
- ✓ L'énergie d'activation augmente relativement lorsque le taux de Cu augmente jusqu'à x=0.10, au-delà de x=0.10, elle diminue.

Chapitre III. Elaboration et caractérisation des matériaux (1-x)PZT - xCFO

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des composites multiferroïques (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ -$xCoFe_2O_4$ ((1-x)PZT-xCFO) avec $0 \leq x \leq 1$. Les composés sont synthétisés par deux processus différents ; mélange après et avant calcination. Les matériaux PZT et CFO sont préparés par la méthode sol gel et solide respectivement. Dans une première partie, le mélange des deux matériaux est effectué après la calcination et dans la deuxième partie le mélange est effectué avant la calcination. Afin de comprendre les effets de la composition sur les composites (1-x) PZT-xCFO, une étude de la microstructure en fonction de la teneur en CFO est présentée et ensuite corrélée avec les propriétés structurales, diélectriques, électriques et magnétiques.

I. Elaboration et caractérisation des composites (1-x)PZT-xCFO (Mélange après calcination)

I.1. Synthèse de la solution solide (1-x) PZT- xCFO

La préparation expérimentale des composites (1-x) PZT- xCFO passe par trois étapes ; Le CFO est préparé par la voie solide, ensuite le PZT est préparé par la voie sol gel, les deux composés calcinés, sont ensuite mélangés en proportion pour former les composites (1- x) PZT-xCFO. Ces étapes sont présentées dans la suite.

I.1.1 Préparation du matériau PZT

Nous préparons le matériau (PZT) par la voie sol-gel en utilisant l'acétate de plomb (II) trihydraté [$PbC_2H_3O_2)_2.3H_2O$], l'acétate de zirconium [Zr ($CH_3COO)_4$] et l'isopropoxyde de titane [Ti (OCH ($CH_3)_2)_4$] comme précurseurs de départ, pour la réaction chimique suivante :

$$Pb\ (C_2H_3O_2)_2.3H_2O + 0.52Zr\ (CH_3COO)_4 + 0.48Ti\ (OCH\ (CH_3)_2)_4 \longrightarrow PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3 + \uparrow(H,C,O)$$

Les différentes étapes de préparation de ce matériau sont déjà présentées dans le chapitre II.

I.1.2 Synthèse du matériau CFO

Mélange des précurseurs

La ferrite de cobalt CFO est préparée par la voie solide classique, en utilisant les oxydes Co_2O_4 et Fe_2O_3 comme produits de départ, suivant la réaction chimique :

$$Co_3O_4 + 3Fe_2O_3 \longrightarrow 3CoFe_2O_4 + 1/2O_2$$

Ces précurseurs sont mélangés de façon stœchiométrique et broyés à l'aide d'un mortier en agate pendant 1h. Par la suite, ils sont mélangés dans l'acétone pendant 4h afin de favoriser l'homogénéité du mélange. Après séchage à l'étuve pendant 24h pour éliminer l'acétone, le produit est broyé de nouveau.

Calcination de la poudre

Après le broyage, la poudre crue obtenue est mise dans une nacelle en alumine puis calcinée dans un four à 900°C pendant 12 h afin d'obtenir la phase attendue. Le choix de la température de calcination est basé sur les travaux de la littérature [149][150]. Le cycle thermique de calcination est schématisé sur la figure III.1. C'est le cycle thermique adopté au laboratoire LSSC. Le premier palier à 400°C pendant une heure est pour l'élimination des éléments organiques, et le deuxième à 900°C pendant 12 heures est nécessaire pour l'obtention de la structure désirée.

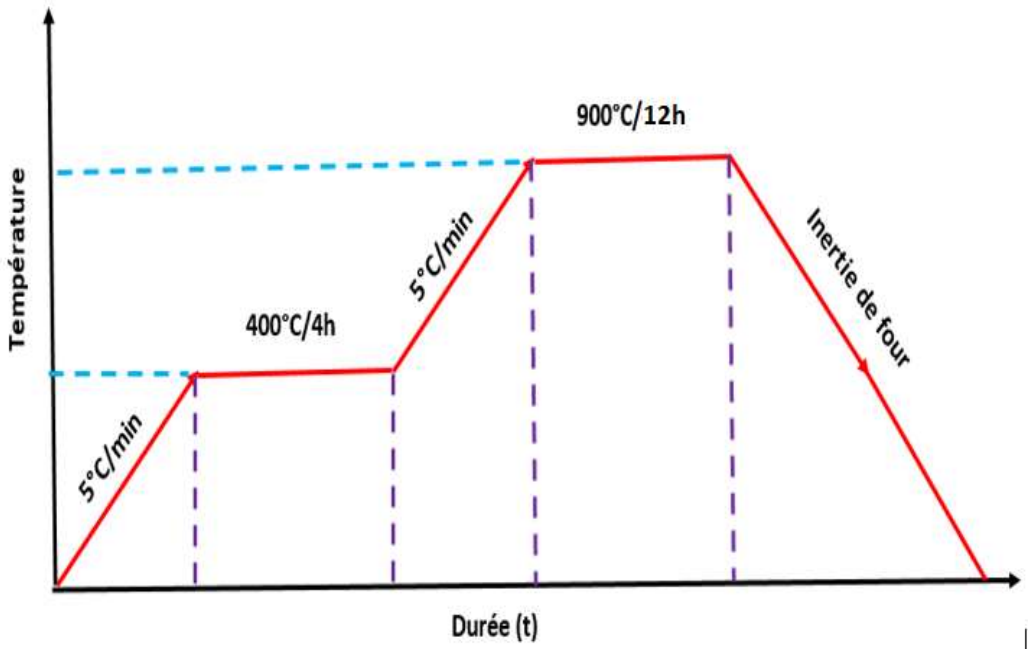


Figure III. 1 :Cycle thermique utilisé dans la calcination du matériau CFO

I.1.3 . Synthèse des composites (1-x) PZT-x CFO

Les poudres calcinées de PZT et CFO obtenues sont par la suite mélangées dans les proportions de la formule (1-x) PZT-x CFO avec différentes compositions : x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00. Ces composites sont ensuite bien broyés dans un mortier d'agate pendant 1h puis mélangés et agités dans l'acétone. Les produits obtenus sont finalement séchés dans l'étuve.

I.1.4 . Mise en forme et frittage des pastilles

Les poudres obtenues (1-x) PZT-x CFO (avec 0≤x≤1) sont mélangées dans une solution d'alcool polyvinylique (APV). Les mélanges sont mis dans l'étuve jusqu'au séchage des poudres qui sont par la suite broyées. Les poudres broyées sont mises sous forme de pastilles d'environ 12 mm de diamètre sous une pression uniaxiale de 6 tonnes. Les pastilles sont frittées à 900 °C pendant 4h avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Le cycle thermique du frittage des céramiques est celui adopté au LSSC, il est représenté sur la figure III.2. Ce cycle se caractérise par une montée en température de 5°/min jusqu'à 600°C suivie d'un palier d'une heure pour l'élimination du liant organique APV. Par la suite, une autre montée est effectuée avec la même vitesse de montée en température jusqu'à 900 °C avec un palier de 4 heures, suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec la vitesse de descente propre à l'inertie du four.

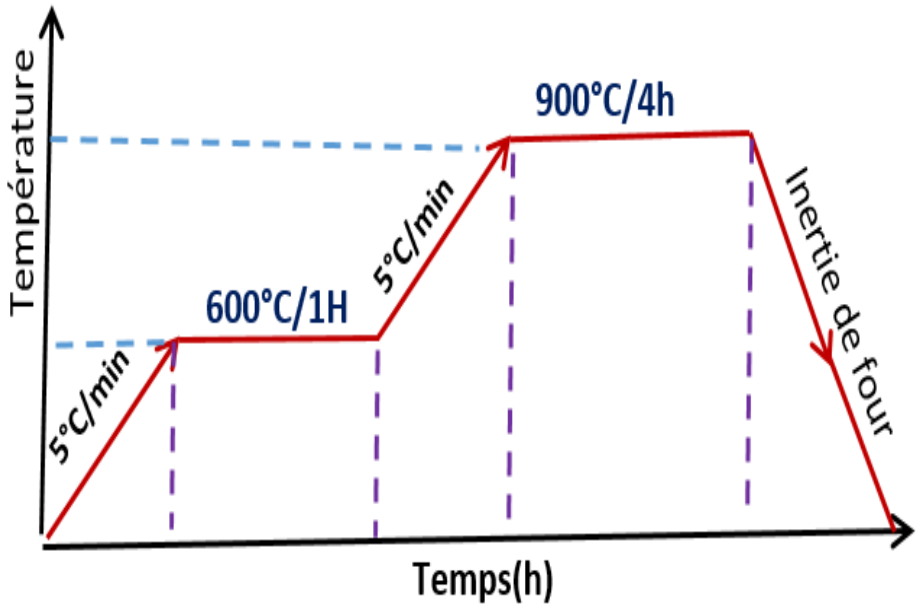


Figure III. 2 :Cycle de frittage des poudres (1-x) PZT-x CFO

Les étapes décrites ci-avant pour la synthèse des composés (1-x) PZT-x CFO sont résumées sur l'organigramme de la figure III.3 suivante :

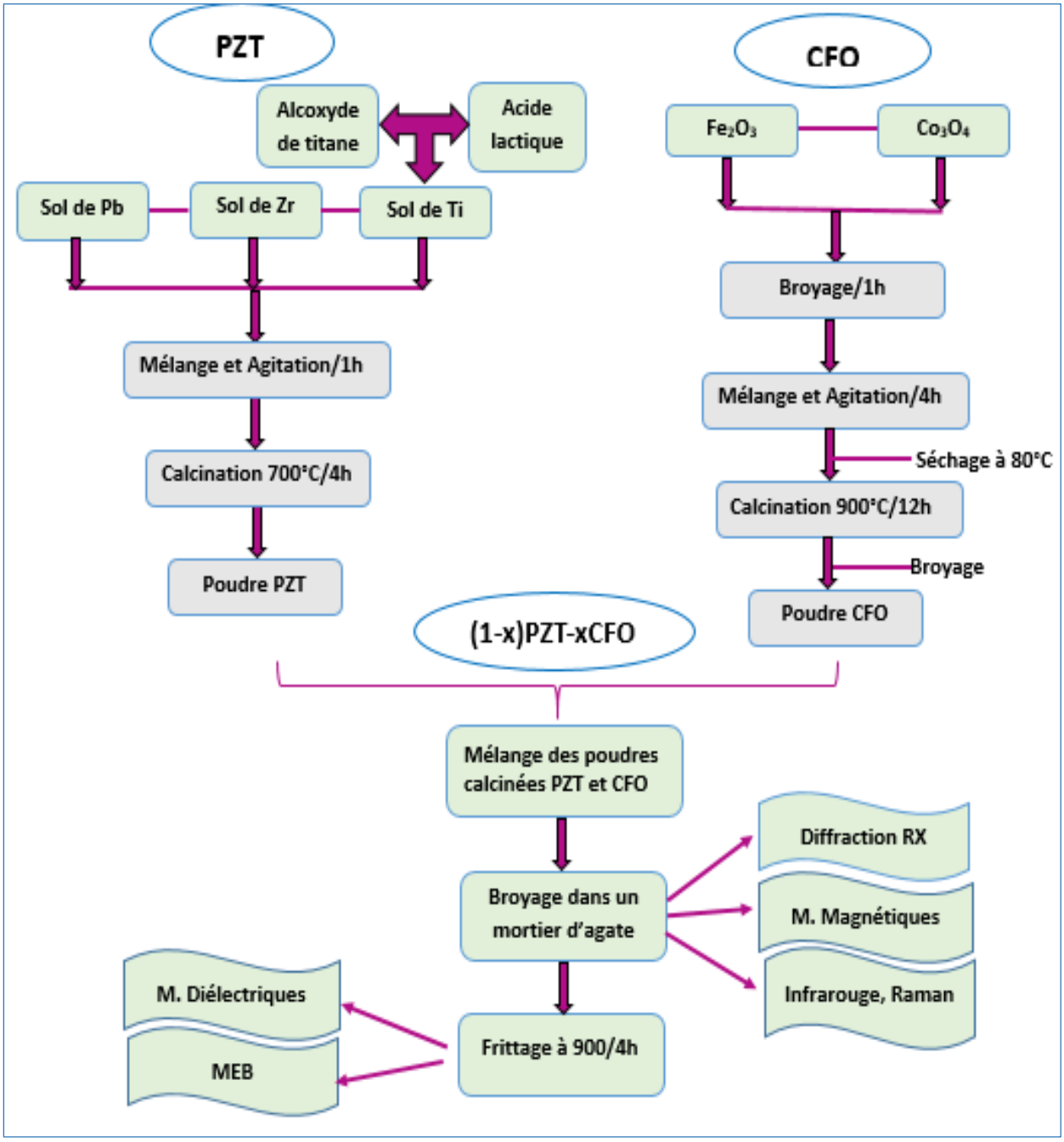


Figure III. 3 :Organigramme de la synthèse des poudres (1-x) PZT-x CFO

I.2. Caractérisations structurales

I.2.1 . Analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons (1-x) PZT-x CFO

La figure III.4 montre le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des échantillons (1-x)PZT- xCFO ($0 \leq x \leq 1$) enregistré dans la gamme de nombres d'onde de 400 et 2000 cm^{-1}. Les spectres indiquent la position des cations dans la structure cristalline avec les ions oxygène et leurs modes de vibration.

En effet, pour le PZT pur (x=0.00), le spectre montre deux bandes à 454 cm^{-1} et 514 cm^{-1}. La première bande est attribuée aux vibrations de la bande Zr/Ti-O, la deuxième bande d'absorption qui est large représente l'étirement des modes normaux octaédriques des atomes TiO_6 ou ZrO_6. Ces bandes sont en bon accord avec les travaux de la littérature [151][152].

Pour le CFO pur (x=1.00), nous observons deux bandes ; la première bande d'environ 406 cm^{-1} est attribuée aux vibrations du réseau des bandes métal-oxygène octaédriques ($Fe^{3+}/Co^{2+} \leftrightarrow O^{2-}$) et la seconde bande d'environ 520 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement des complexes tétraédriques [153][154].

Toutes les bandes d'absorption des phases CFO et PZT se retrouvent dans les composites (1-x)PZT-xCFO avec x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00. Nous observons aussi qu'avec l'augmentation de la teneur en CFO, l'absorption caractéristique des pics devient plus intense et plus large, ce qui suggère la formation du composite d'oxyde métallique. Les résultats obtenus de l'IRTF sont en bon accord avec A.R. Iordan et al[155].

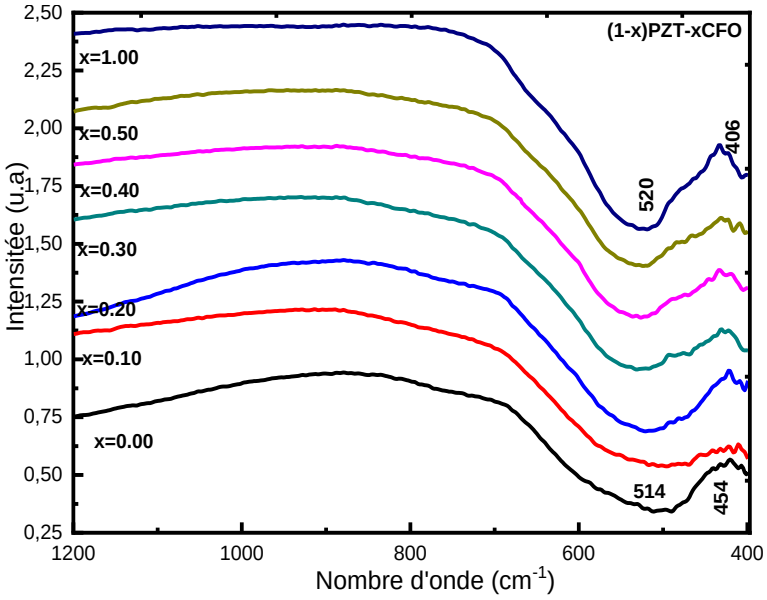


Figure III. 4 :Spectres IRTF des échantillons de (1-x)PZT-xCFO

I.2.2 . Etude de stabilité de la structure CFO

Dans le but d'étudier la stabilité de la phase de CFO pendant le frittage, la figure III.5 montre le diffractogramme de diffraction des rayons X de la poudre CFO calcinée à différentes températures (900°C, 1000°C et 1100°C) pendant 4 h. Les spectres montrent que tous les pics correspondent aux pics de diffraction du CFO avec la formation d'une structure spinelle

cubique. Le petit pic attribué au Fe_2O_3 est observé pour les trois températures. Pour ces températures, la phase reste stable, et aucun pic n'est ajouté lorsque la température augmente.

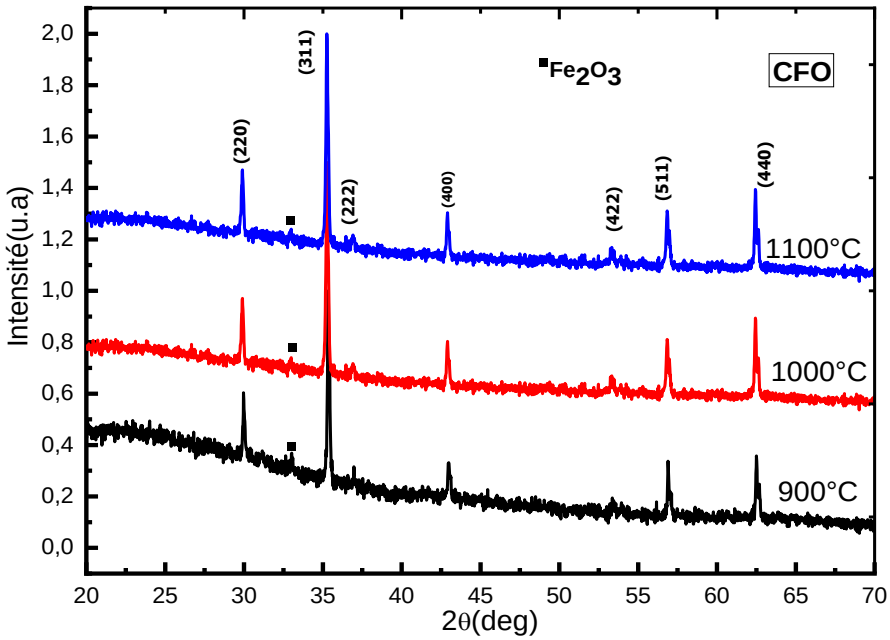


Figure III. 5 :DRX du CFO calciné à 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 4h.

I.2.3 . Etude de stabilité de la structure du composite 0.8PZT-0.2CFO

Pour examiner la stabilité de la phase des composites étudiés pendant le frittage, nous avons fritté la poudre préparée du composite 0.8PZT-0.2CFO à différentes températures ; 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 4 heures. L'analyse DRX de ces échantillons est présentée dans la figure III.6. Pour la température 900 °C, nous observons que les pics caractéristiques des phases constitutives (c'est-à-dire CFO, PZT) sont tous présents dans le spectre RX. Cependant pour la température 900 °C, nous observons la disparition du pic Fe_2O_3 de CFO à $2\theta \approx 34°$.Alors que pour les températures 1000°C et 1100°C, nous remarquons l'apparition des pics secondaires à part de la structure du composite 0.8PZT-0.2CFO. Ces pics sont attribués à TiO_2, CoZr, et PbO [31][106][151][156]. A l'issue de ces résultats, nous avons donc réalisé le frittage de nos pastilles des composites (1-x)PZT-xCFO ($0 \leq x \leq 1$) à la température 900°C pendant 4 heures.

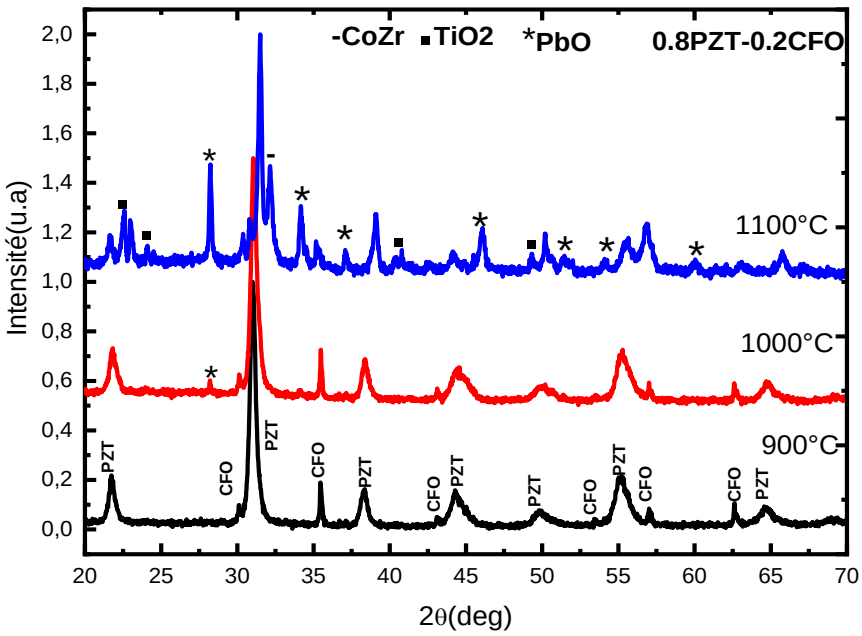


Figure III. 6 :Diffraction des rayons X du composite 0.8PZT-0.2CFO fritté à 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 4h.

I.2.4 . Caractérisation par Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres (1-x)PZT-xCFO (x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00) sont présentés dans la figure III.7. Les résultats de la DRX montrent la présence des phases correspondantes aux phases PZT et CFO. De plus, nous observons un petit pic à part de la phase CFO, à partir de x=0.20, attribué à la phase Fe_2O_3[157]. Egalement nous observons dans la figure III.7 que l'intensité des pics de diffraction dépend de la teneur en phases constitutives, de sorte qu'avec l'augmentation de la teneur de CFO dans les composites, l'intensité des pics caractéristiques de la phase de CFO augmente alors que l'intensité des pics caractéristiques de PZT diminue.

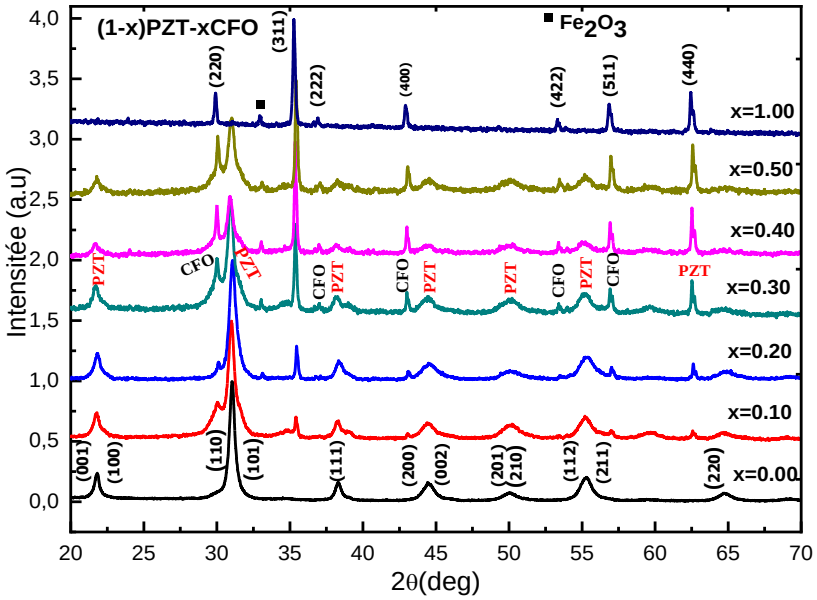
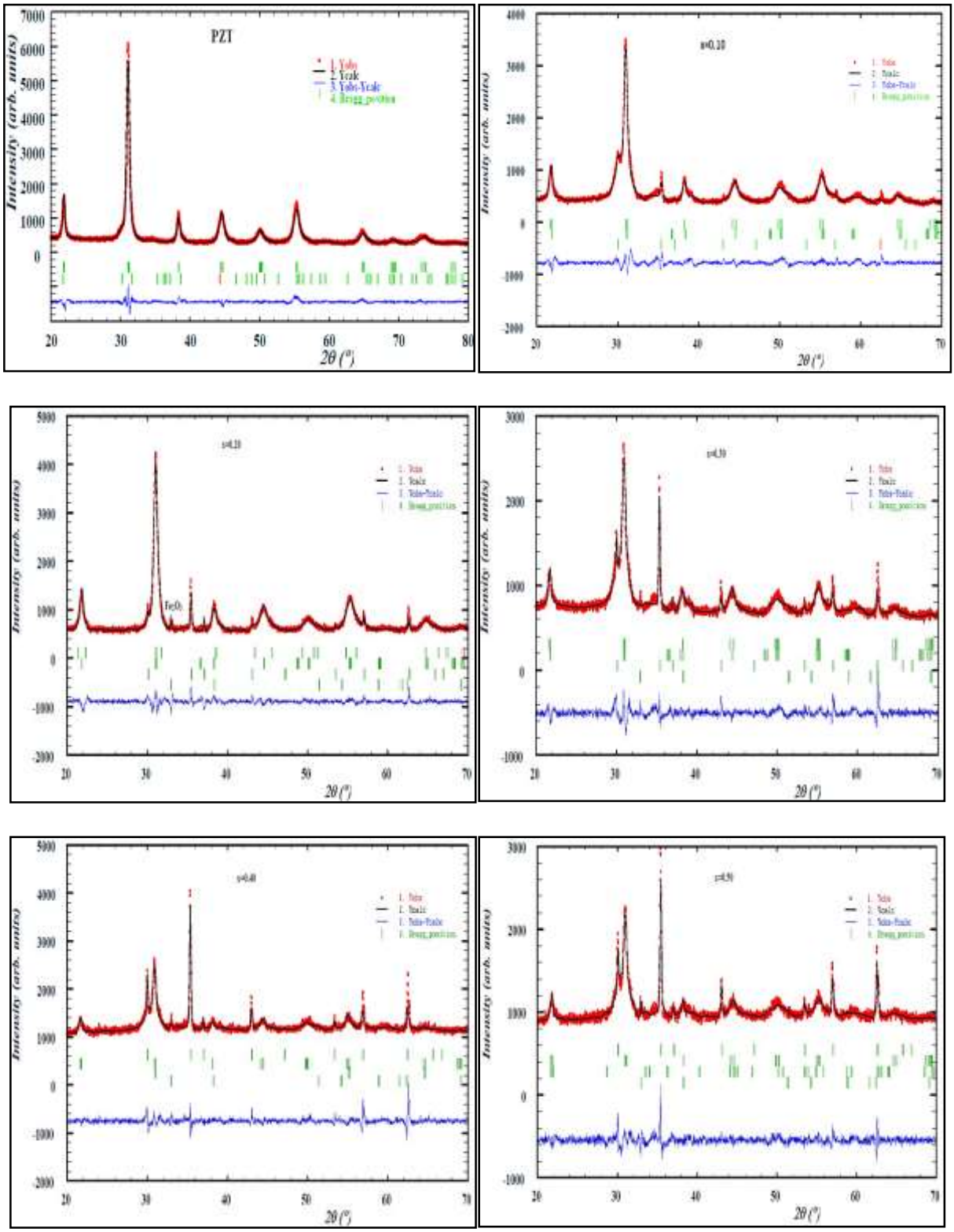


Figure III. 7 :Diagrammes DRX des échantillons (1-x) PZT-xCFO pour x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00

Pour mieux identifier la structure et les informations cristallographiques des composés (1-x) PZT-x CFO, nous avons utilisé la méthode de raffinement Rietveld en utilisant le logiciel "Full prof". Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8. Ces résultats confirment que la phase ferrite CFO a une structure cubique spinelle de groupe d'espace Fd-3m. La présence du pic observé vers 2ɵ=34° est indexé à l'oxyde de fer Fe_2O_3. Pour le matériau PZT, dont la composition est proche de la frontière de phase morphotropique, l'analyse de Rietveld montre la coexistence de deux phases distinctes : la structure tétragonale (P4mm) et rhomboédrique (R3m). Les paramètres des mailles, la qualité de l'ajustement (χ^2) et les valeurs des facteurs caractéristiques de l'affinement Rietveld R (Rp, Rwp, Rexp) déterminés sont indiqués dans le tableau 27. Nous remarquons tout d'abord que les valeurs de Rp, Rwp, Rexp montrent un bon affinement, ils sont supérieurs à 2.23, 3.65 et 2.33 respectivement et la valeur de (χ^2) est inférieure à 2.5. Nous remarquons aussi que tous les paramètres varient avec l'augmentation de la teneur en CFO, et que les valeurs des paramètres des mailles sont en bon accord avec celles mentionnées dans la littérature [150][158][159], [160]. Nous observons aussi que l'évolution des paramètres de CFO de structure cubique et de la phase tétragonale du PZT ainsi que les tailles des grains est non-uniforme, alors que pour la phase rhomboédrique de PZT, le paramètre "a" augmente avec l'augmentation du taux de CFO à partir de x=0.20. Dans la figure III.9, nous avons tracé l'évolution de pourcentages en fonction du taux de CFO des phases caractéristiques de PZT (tetr+Rhom) afin d'étudier l'effet de la teneur en CFO sur le

matériau PZT. Nous remarquons que la phase tétragonale diminue jusqu'à x=0.20, mais au-delà elle augmente. Alors que la structure rhomboédrique présente une valeur maximale pour x=0.20.



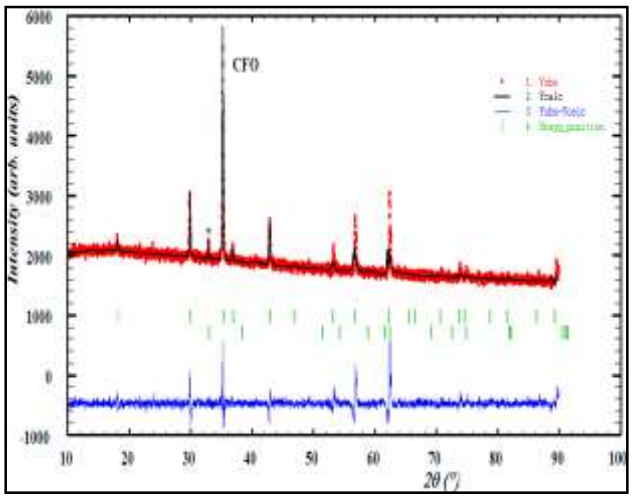


Figure III. 8 :Raffinement Rietveld pour les échantillons (1-x) PZT-(x)CFO pour x=0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.0.

Tableau 27.Facteurs $\chi 2$, R, paramètres de maille et les tailles des grains pour les composites (1-x) PZT-(x)CFO (0≤x≤1) obtenus par l'affinement Reitveld

x	Paramètres de maille			Facteurs χ^2 R_P, R_{wp}, Rexp				Taille des grains nm(110)	Taille des grains (nm)(311)
	CFO(cubique)	PZT(tétra)	PZT(Rhm)	$\chi 2$	Rp	Rwp	Rexp		
x=0.00	---------	a=4.0402 c=4.1098	a= 5.7510 c=14.1262	1.12	3.92	4.97	4.70	15.1443	---------
x=0.10	**a**= 8.4194	**a**= 4.0619 **c**= 4.1063	**a**= 5.7554 **c**= 14.0623	2.27	5.08	6.69	4.54	8.5598	---------
x=0.20	**a**= 8.3894	**a**= 3.9849 **c**= 4.1688	**a**= 5.7484 **c**=14.1159	1.84	3.77	5.17	3.81	12.9862	---------
x=0.30	**a**= 8.4101	**a**= 4.0686 **c**= 4.1046	**a**=5.7603 **c**=14.2025	1.65	3.43	4.65	3.62	5.7245	---------
x=0.40	**a**= 8.4119	**a**= 4.0798 **c**=4.1025	**a**= 5.7676 **c**= 14.1829	2.10	2.79	4.15	2.6	---------	5.1983
x=0.50	**a**= 8.3939	**a**= 4.0619 **c**=4.1020	**a**= 6.2292 **c**=12.3157	1.45	2.84	3.83	3.18	---------	40.3255
x=1.00	**a**=8.4347	---------	---------	2.44	2.23	3.65	2.33	---------	38.4522

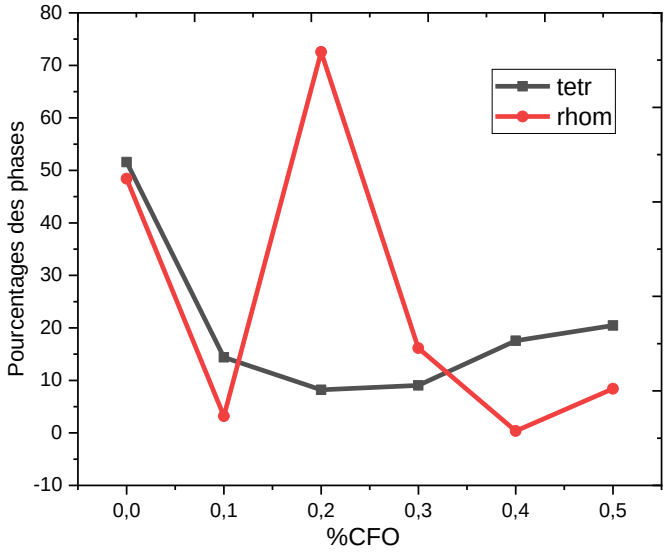
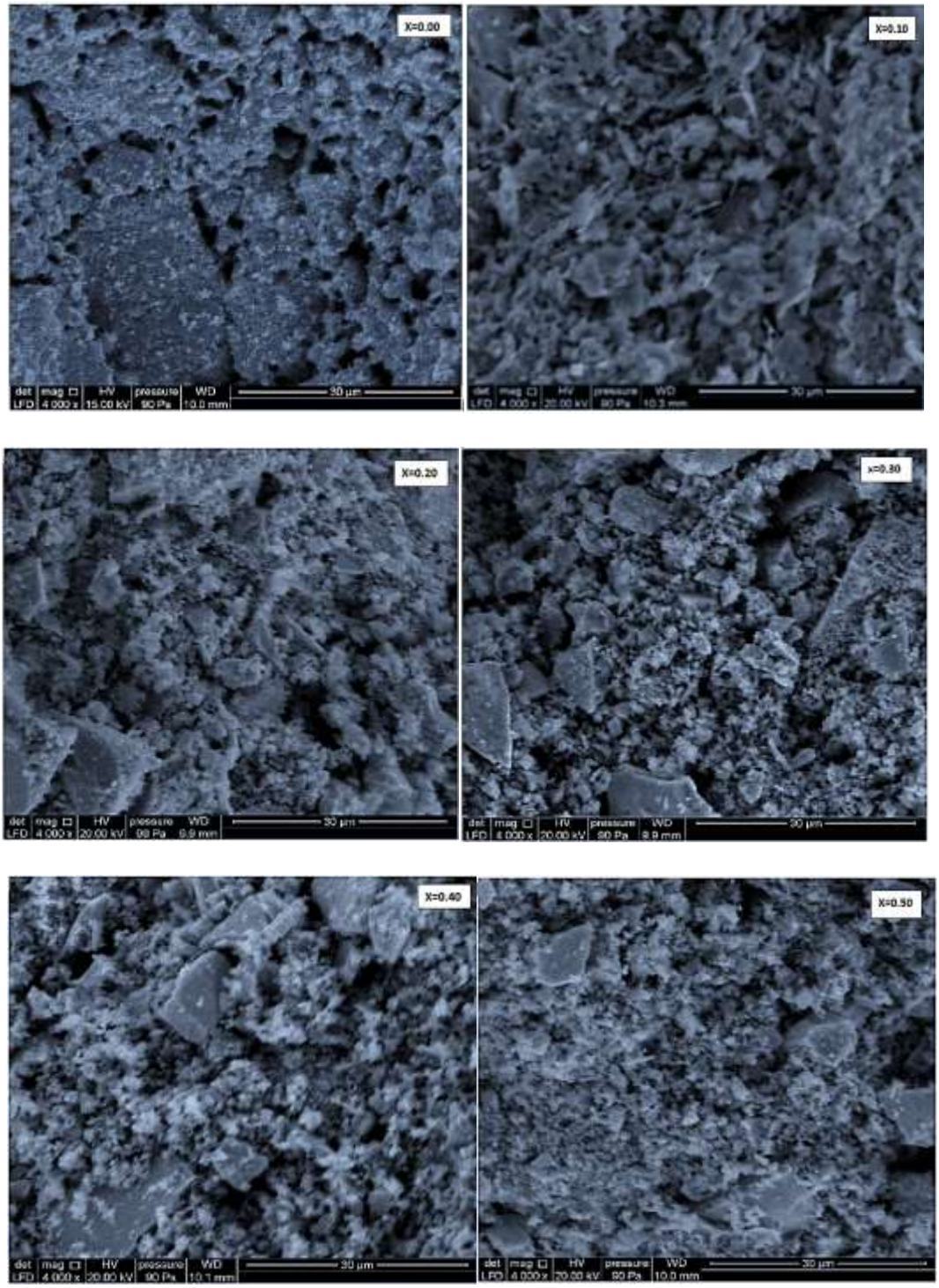


Figure III. 9 :Evolution de pourcentages des phases de PZT (tetr+Rhom) en fonction du taux de CFO

I.2.5 . La caractérisation par MEB des céramiques (1-x) PZT-xCFO

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de (1-x) CFO-xPZT frittés à 900°C pendant 4 heures sont montrées dans la figure III.10.

La morphologie de la surface indique la formation d'agglomérations multigrains composées de cristallites de formes irrégulières et de structures non uniformes. Les micrographies montrent deux types de particules : des particules hétérogènes pour le PZT et des autres relativement sombre pour le CFO, ce qui est en accord avec la littérature [161]. Nous observons également quelques pores sur la surface et les grains sont orientés de façon aléatoire. Ceci est probablement dû à plusieurs raisons tel que le processus de frittage (faible température de frittage 900°C (pureté de la phase), durée faible 4h) et aussi à la faible pression (6 tonnes). Un autre facteur qui peut affecter la formation de pores est les joints de grain entre le PZT et le CFO. Comme il est mentionné dans la DRX, il n'y a pas de réaction chimique évidente entre les deux matériaux, il doit donc y avoir de nombreux joints de grains dans les composites. L'évolution de la taille moyenne des grains déterminée à partir des images MEB est indiquée dans le tableau 28 et la figure III.11, nous remarquons que lorsque la teneur en CFO augmente dans les composites magnétoélectriques (ME) (1-x) PZT-xCFO), la taille moyenne des grains augmente pour x=0.10 puis présente une diminution relative quand le taux de CFO augmente.


X=0.00
X=0.10
X=0.20
X=0.30
X=0.40
X=0.50

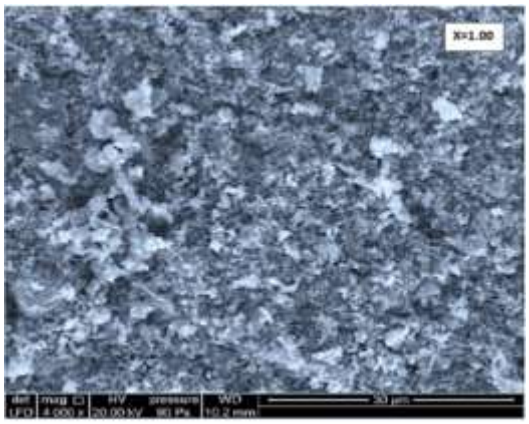


Figure III. 10 :Micrographies MEB des céramiques (1-x) PZT-xCFO pour x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00.

Tableau 28.Tailles moyennes des grains des différentes compositions de (1-x) PZT-xCFO à x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00.

Valeur de x	Taille moyenne des grains (µm)
0.00	1.6936
0.10	2.023
0.20	1.7973
0.30	1.2990
0.40	1.8217
0.50	1.4987
1.00	0.7331

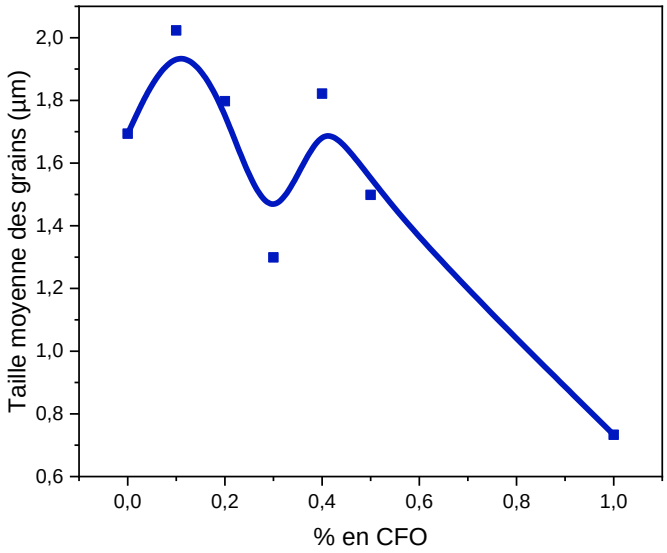
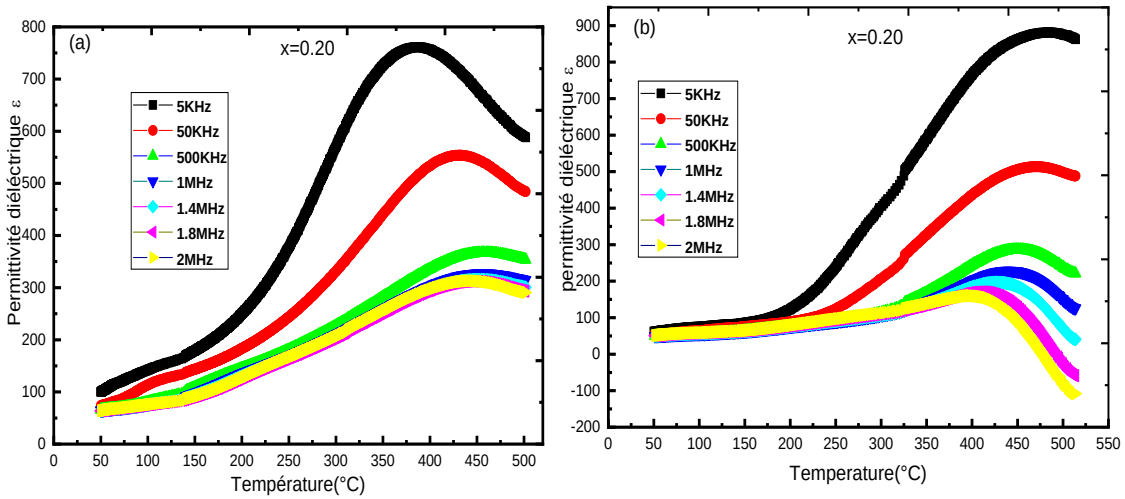


Figure III. 11 :Evolution de la taille des grains des céramiques (1-x) PZT-xCFO

I.3. Propriétés diélectriques des céramiques (1-x) PZT-xCFO

I.3.1 . Effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques :

La figure III.12 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences de la céramique 0.8 PZT-0.2CFO frittée à 900°C, 1000 °C et 1100 °C pendant 4h. Nous remarquons sur cette figure que la constante diélectrique maximale augmente lorsque la température de frittage augmente. Elle passe de 762 pour 900°C à 6730 pour 1100°C pour 5 kHz. En plus et pour 900°C, la constante diélectrique maximale se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente ce qui montre la relaxation diélectrique. Ce phénomène a été réduit pour 1000°C et 1100°C. En fait, la valeur de la température maximale Tm s'est déplacée vers les basses températures avec l'augmentation de la fréquence d'où l'apparition d'un phénomène de résonance. Ce changement d'évolution de la constante diélectrique est lié au changement structural des résultats de DRX à savoir que pour 900°C nous avons remarqué la coexistence des phases pures de PZT et CFO. Pour 1000°C, nous avons observé les pics caractéristiques de PZT et CFO avec la présence des microphases, alors que pour 1100°C, nous avons remarqué l'instabilité de la phase d'où l'apparition de plusieurs pics secondaires.



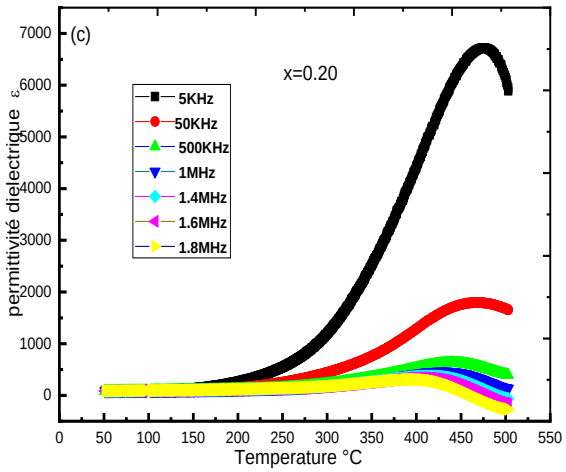


Figure III. 12 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour la céramique 0.8PZT-0.2CFO frittée à 900°C (a) 1000°C (b) et 1100°C (c) pendant 4h.

I.3.2 . Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température

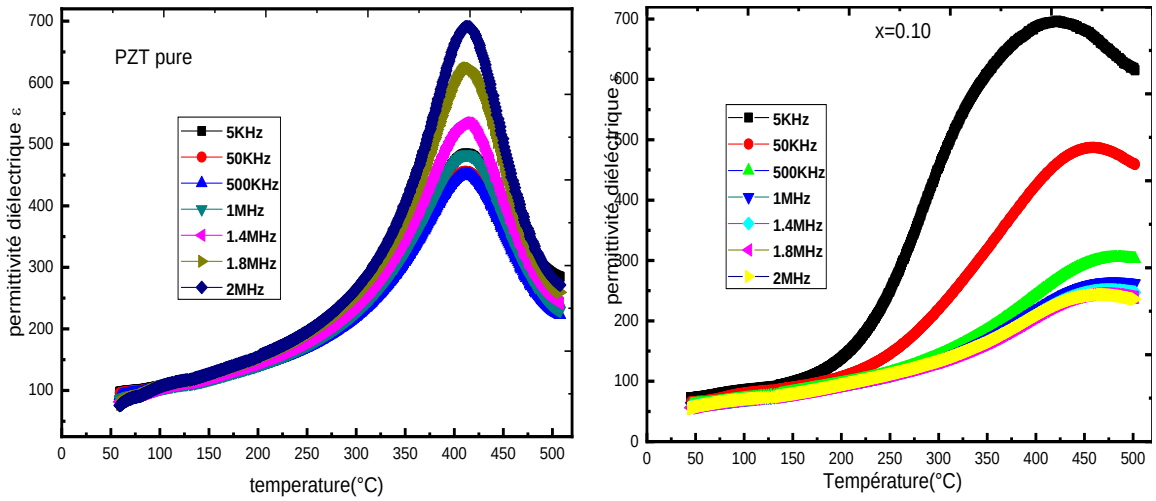
La figure III.13 présente les résultats de l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences des composites (1-x) PZT-x CFO avec (x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00) frittés à 900°C pendant 4h. Pour le PZT pur (x = 0.00), la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et atteint un maximum à la température particulière Tm=410°C pour toutes les fréquences. Ce maximum est attribué à la transition de phase nommée ferro-paraélectrique[162].Ainsi pour des fréquences supérieures à 1MHz, nous observons que le maximum de la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 2MHz.

Pour la céramique CFO (x=1.00), nous observons deux anomalies vers 120°C et 300°C à 5 kHz et 50 kHz qui se déplacent vers les hautes et les basses températures respectivement lorsque la fréquence augmente. Pour les fréquences supérieures à 50 kHz, nous observons une seule anomalie. Cette anomalie se déplace vers les hautes températures mettant en évidence un phénomène de relaxation diélectrique. Le même comportement a également été rapporté par Jian-hong Peng et al [162].

La comparaison des valeurs des permittivités diélectriques du PZT et de CFO montre que la PZT présente une permittivité diélectrique largement supérieure à celle du CFO, ceci est dû à la faible résistance électrique du CFO.

Pour les deux composés, la permittivité diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente. En effet, la constante diélectrique est essentiellement due à la contribution de la polarisation dipolaire, ionique, électronique et interfaciale. La contribution interfaciale (présence des charges aux interfaces et au joint de grains) et dipolaire (orientation des dipôles) sont significativement élevées pour les faibles fréquences. Ceci expliquerait la diminution de la constante diélectrique avec l'augmentation de la fréquence

Pour les composites et comme l'indique la figure III.13, la constante diélectrique montre un large pic diélectrique maximal. Cet élargissement du pic est dû à l'existence de deux ordres ferroïques, la phase ferromagnétique (CFO) et la phase ferroélectrique (PZT) [158][163]. Les valeurs de la température Tm, ainsi que la permittivité diélectrique maximale ε_{max} à différentes fréquences, sont regroupées dans le tableau 29. Lorsque la teneur en CFO augmente, la température Tm des composites (1-x)PZT-xCFO se déplace vers les températures les plus basses et la valeur maximale de la constante diélectrique diminue relativement. Cette diminution de la constante diélectrique et de la température de transition peut-être due à la présence d'un couplage ME dans les composites (1-x) PZT-xCFO et à la force d'interaction entre l'ordre électrique et magnétique [158]. Ce fait est peut-être lié à l'ion de fer qui diminue les propriétés diélectriques des céramiques, ce qui a également été confirmé par d'autres recherches [164][165]. D'autre part, tous les composites présentent un comportement ferrorelaxeur dominé pour CFO pur.



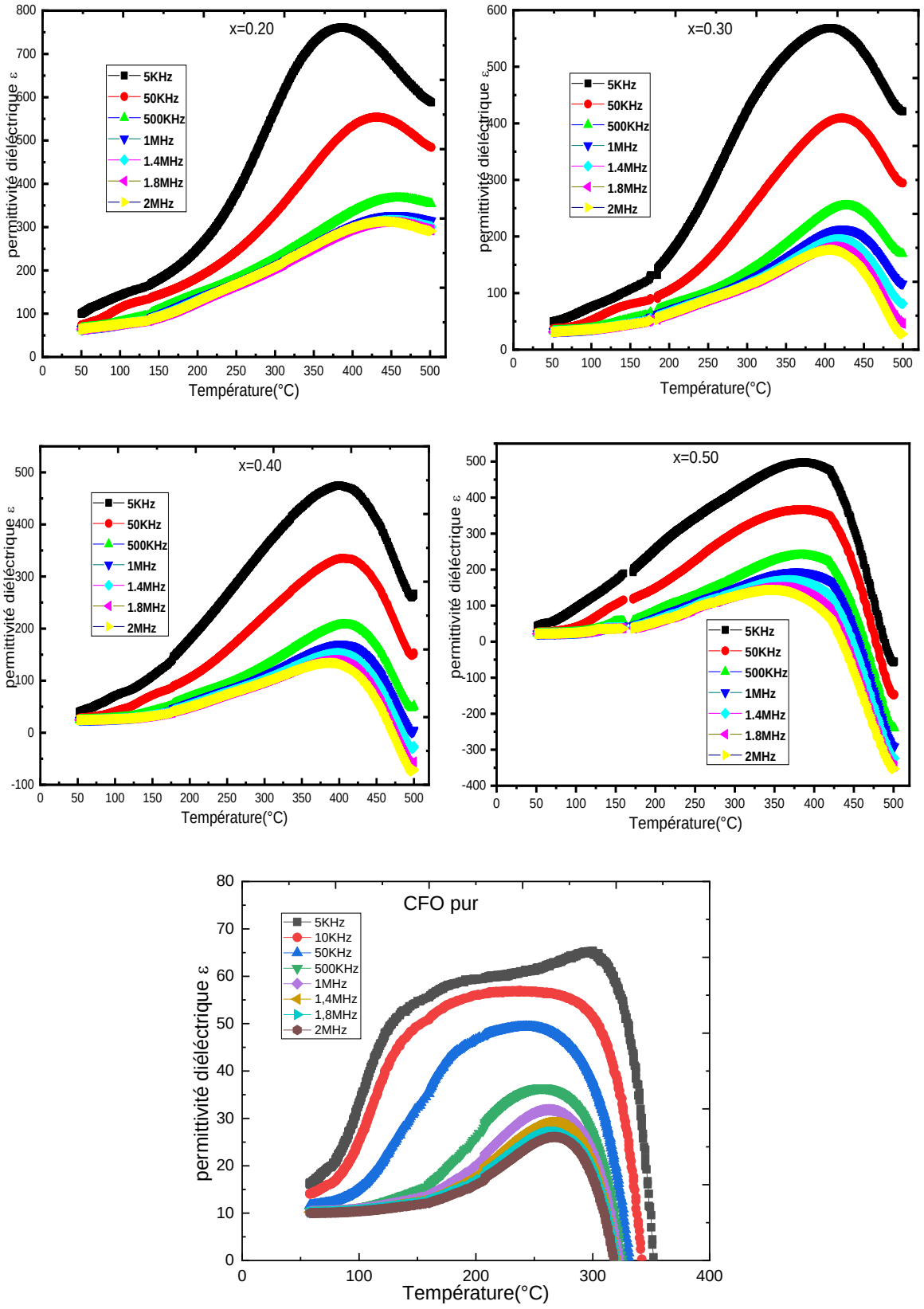


Figure III. 13 :Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques (1-x) PZT-x CFO (0≤x≤1) pour différentes fréquences de mesure.

Tableau 29.Valeurs de T_m et ε_{rmax} à différentes fréquences des composites (1-x)PZT-x CFO

Fréquence x	5KHz		50KHz		1MHz		2MHz	
	T_m(°C)	ε_{rmax}	T_m(°C)	ε_{rmax}	T_m(°C)	ε_{rmax}	T_m(°C)	ε_{rmax}
x=0.00	410	485	410	456	410	483	410	690
x=0.10	420	698	455	488	477	265	466	243
x=0.20	382	762	428	554	454	327	439	313
x=0.30	404	569	417	410	420	213	406	176
x=0.40	396	476	403	336	399	170	386	134
x=0.50	352	499	347	367	355	194	338	143
x=1.00	299	65	243	49	260	31	264	26

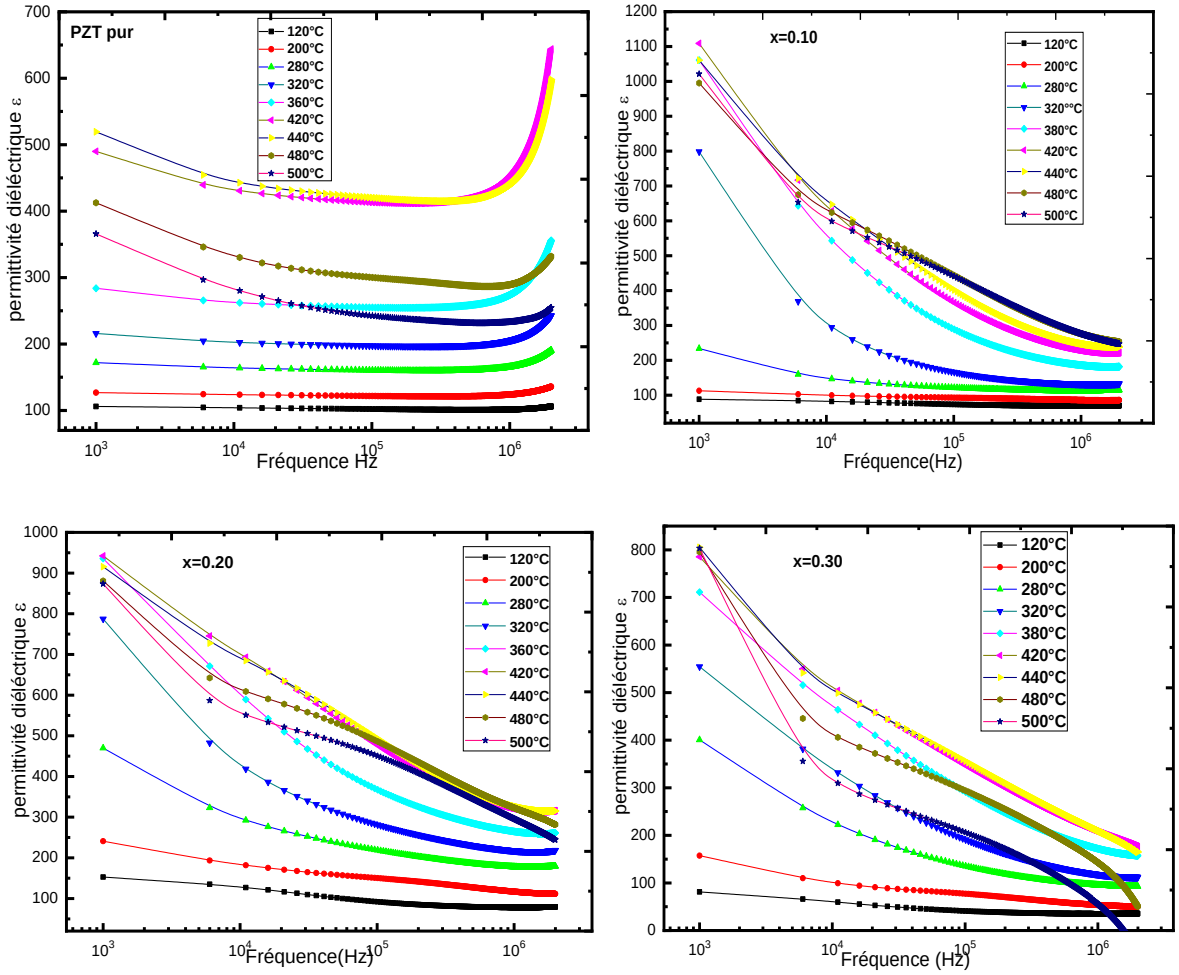
I.3.3 . Évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Nous avons mesuré la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO. Les résultats sont représentés sur la figure III.14. Dans cette figure, nous observons que pour le PZT pur, la permittivité diélectrique présente une diminution lorsque la fréquence augmente, durant cette zone, la contribution interfaciale (charges d'espace) diminue et disparaît pour quelques KHz, au-delà de cette zone, la constante diélectrique devient quasi constante, c'est un comportement des ferroélectriques classiques. Par ailleurs, la constante diélectrique augmente avec la température jusqu'à 440°C, puis diminue. De plus, nous remarquons que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la fréquence et peut atteindre un maximum, qui peut se déplacer vers les basses fréquences quand la température augmente indiquant la résonnance diélectrique.

Pour $x \geq 0{,}10$, la constante diélectrique diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence pour les basses fréquences puis elle devient presque constante. La valeur maximale de la permittivité diélectrique aux basses fréquences est attribuée au fait que les régions ferroélectriques (PZT) sont entourées de régions non ferroélectriques (CFO)(coexistence des deux phases) [166], ce qui donne lieu à une polarisation interfaciale supplémentaire[167]. Toutefois, pour les composites contenant plus de 30% en teneur de CFO, nous observons une diminution rapide de la permittivité diélectrique quand la fréquence augmente. Cette variation de la constante diélectrique peut être expliquée sur la base du modèle à deux couches de Maxwell Wagner (MW) [168]. La dispersion de MW est causée par la polarisation interfaciale due aux variations spatiales de la conductivité du matériau. Aussi, pour $0.20 \leq x \leq 0.30$ nous observons que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température

jusqu'à 440°C, mais au-delà elle diminue. Pour x=0.40, la constante diélectrique devient stable pour les températures supérieures à 320°C. Alors que pour x=0.50 et x=1.00 elle diminue à partir de 420°C et tend vers des valeurs négatives ce qui peut être dû à la forte conductivité de CFO et/ou à la fluctuation de la valence de Fe, en particulier le passage des ions Fe^{3+} à Fe^{4+}.

Par ailleurs, la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la teneur en CFO dans les composites, ce qui est dû à la polarisation supplémentaire des charges d'espace, fournie par le CFO, à l'interface des deux ordres ferroiques [169].



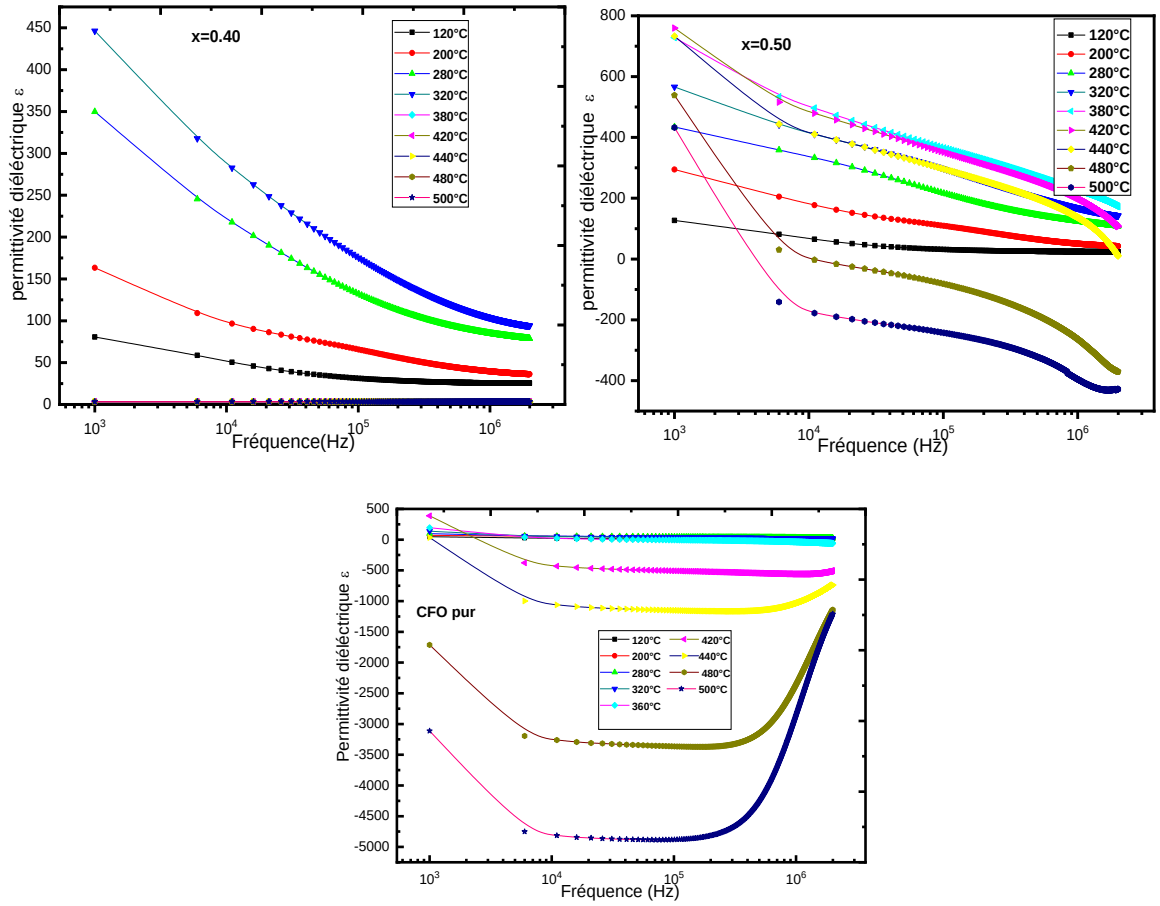


Figure III. 14 :La constante diélectrique en fonction de la fréquence des céramiques (1-x) PZT-x CFO pour différentes températures

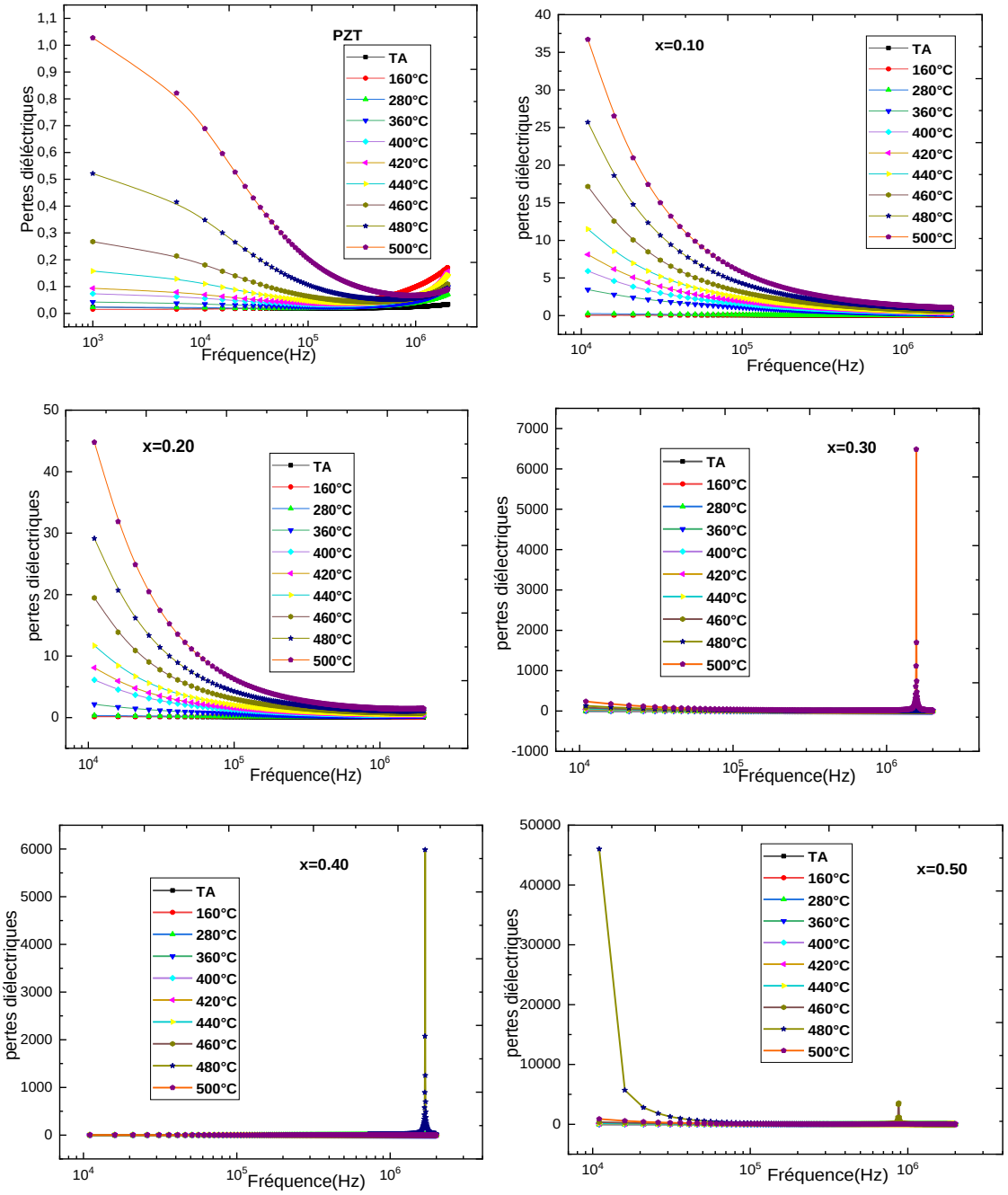
I.3.4 . Etude des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La figure III.15 présente les courbes des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes températures. Dans cette figure, les courbes montrent que pour les composites $0 \leq x \leq 0.20$, les pertes diélectriques diminuent aux basses fréquences puis deviennent approximativement constante pour les hautes fréquences, ce qui montre le comportement ferroélectrique normal. La diminution des pertes diélectriques aux basses fréquences est attribuée au fait que, lorsque la fréquence augmente, au-delà d'une certaine fréquence, l'inertie des porteurs de charge d'espace ne peuvent pas suivre le champ appliqué [170].

Pour $x>0.20$, les pertes diélectriques sont quasiment constantes quand la fréquence augmente mais présentent des pics pour certaines températures et en fonction de la teneur en CFO ; 500 ° C pour x=0.30 et 480 °C pour 0.40 et 0.50 pour des fréquences supérieures à 1MHz, alors que pour le CFO pur le pic est trouvé à 360°C aux basses fréquences. Ces pics correspondant aux fréquences de résonance qui apparaissent à des teneurs en CFO et des

températures pour lesquelles la permittivité diélectrique diminue rapidement et peut revenir négative. Ceci se produit lorsqu'un phénomène de saut d'électrons (hopping) du fer entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} [171][172]. Les amplitudes des pics augmentent lorsque la teneur en Fe et donc en CFO augmente.

Par ailleurs, et comme le montre aussi la figure III.15, les pertes diélectriques aux basses fréquences augmentent avec la teneur en CFO. Ceci est dû à la grande conductivité électrique du CFO, ce qui pourrait avoir une influence négative sur les performances ME des céramiques composites (1-x) PZT-x CFO.



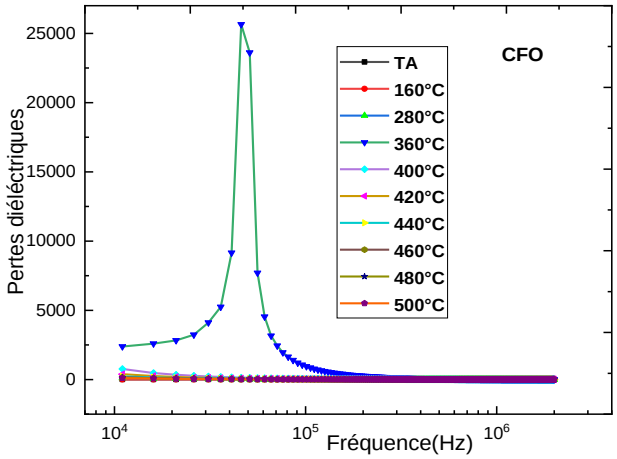


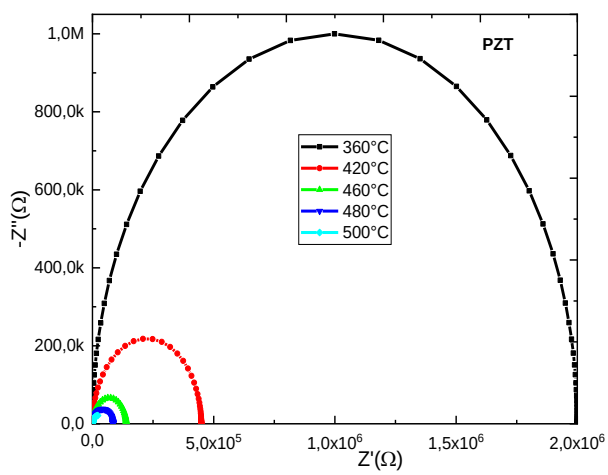
Figure III. 15 :Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO (0≤x≤1) pour différentes températures.

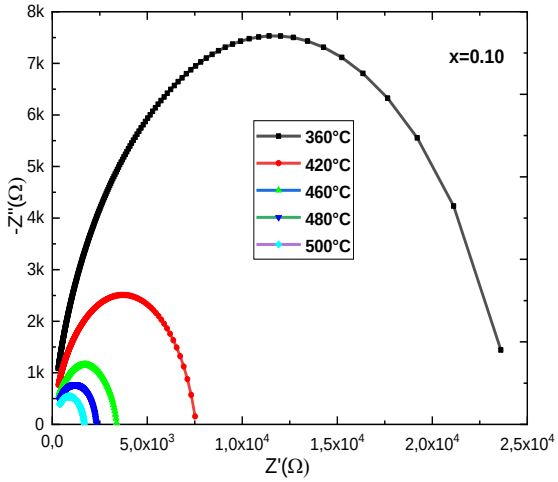
I.4 . Etude des propriétés électriques

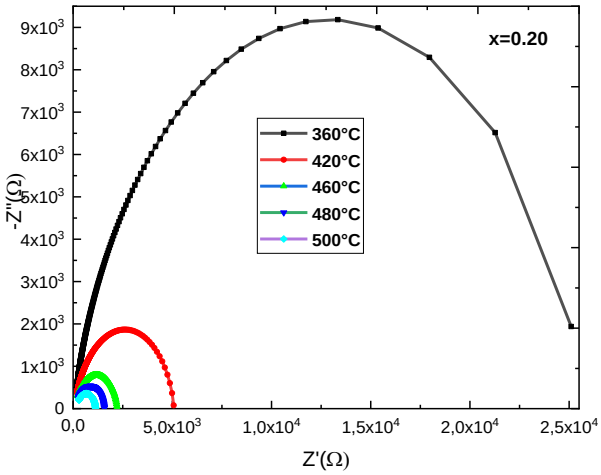
I.4.1 . Comportement des parties réelle et imaginaire de l'impédance électrique des composites (1-x) PZT-x CFO.

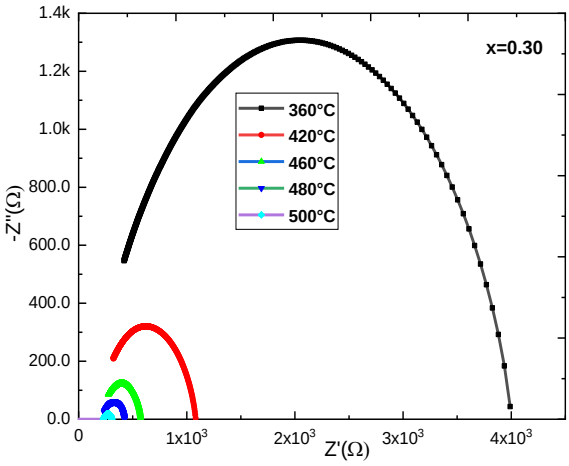
Afin d'étudier plus en détails les propriétés électriques et les corréler à la morphologie des composites (1-x) PZT-x CFO, les tracés de Nyquist (relation entre l'impédance réelle et imaginaire) à différentes températures pour les échantillons (1-x) PZT-x CFO sont présentés dans la figure III.16. L'impact sur l'impédance des céramiques étudiés et les paramètres associés est clairement observé soit avec l'augmentation de la concentration en CFO ou avec l'augmentation de la température. Pour x=0.00, nous observons que les courbes de Cole Cole montrent des demi-cercles dont le centre est situé sur l'axe réel montrant que la relaxation est de type Debye. La taille de ces arcs diminue à mesure que la température augmente, ce comportement est typiquement observé pour de nombreux semi-conducteurs.

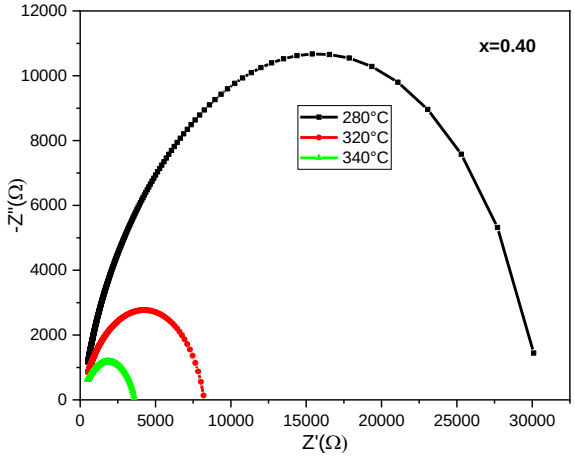
Pour les composites, des demi-cercles sont clairement identifiés pour toutes les céramiques. L'apparition des demi cercles dans les tracés du schéma d'impédance indique la présence de différents processus de relaxation. Dans toute la gamme de température, le centre des arcs circulaires est situé en dessous de l'axe réel, ce qui suggère un comportement de type non Debye[160]. Les rayons des demi-cercles diminuent lorsque la température augmente, indiquant la présence d'un mécanisme de conduction activé thermiquement dans ce système et une réduction de la résistance. La diminution de la résistance due à l'augmentation de la température est relative à un coefficient de température négatif de la résistance (Negative temperature coefficient of résistance NTCR) mettant en évidence un comportement typiques des semi-conducteurs. [173].

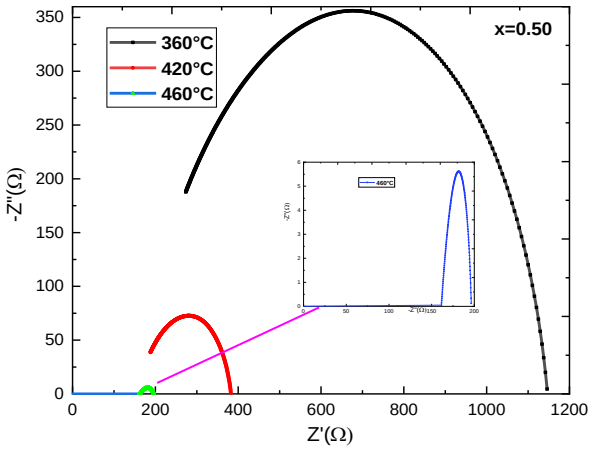

PZT
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
1,0M
800,0k
600,0k
400,0k
200,0k
0,0
5,0x10^5
1,0x10^6
1,5x10^6
2,0x10^6


x=0.10
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
8k
7k
6k
5k
4k
3k
2k
1k
0
5,0x10^3
1,0x10^4
1,5x10^4
2,0x10^4
2,5x10^4


x=0.20
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
9x10^3
8x10^3
7x10^3
6x10^3
5x10^3
4x10^3
3x10^3
2x10^3
1x10^3
0
5,0x10^3
1,0x10^4
1,5x10^4
2,0x10^4
2,5x10^4


x=0.30
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
1.4k
1.2k
1.0k
800.0
600.0
400.0
200.0
0.0
1x10^3
2x10^3
3x10^3
4x10^3


x=0.40
280°C
320°C
340°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000


x=0.50
360°C
420°C
460°C
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
350
300
250
200
150
100
50
0
200
400
600
800
1000
1200

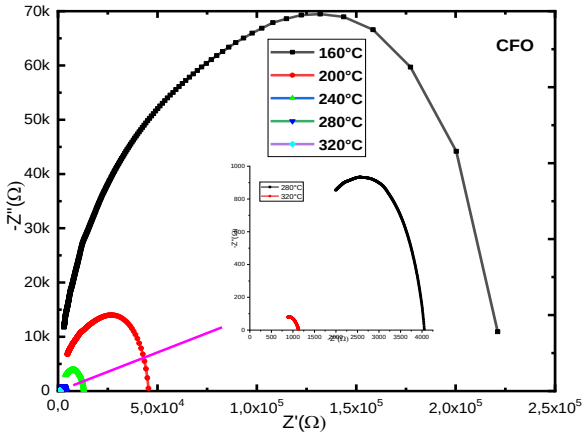
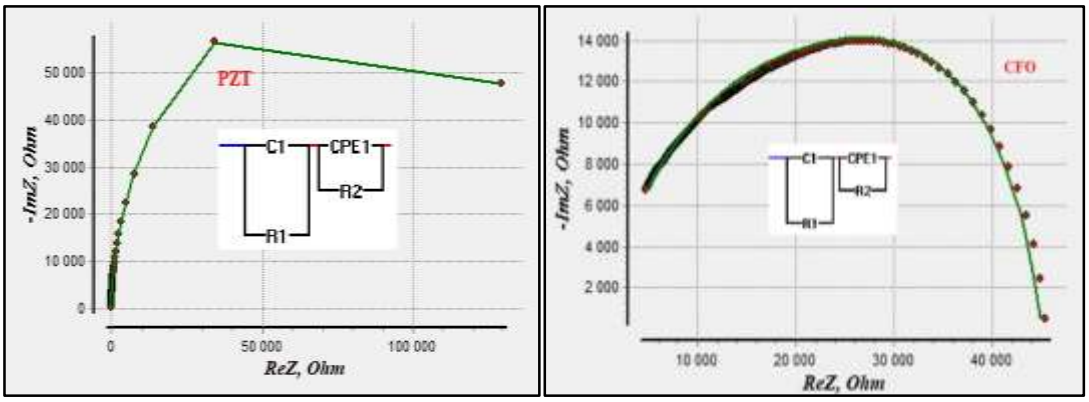


Figure III. 16 :Courbes Cole Cole des échantillons (1-x) PZT-x CFO pour différentes températures

Pour évaluer et analyser les résultats expérimentaux, il est nécessaire de disposer d'un modèle de circuit électrique équivalent qui donne une représentation réaliste des caractéristiques électriques et de les corréler à la morphologie des composites en utilisant la spectroscopie d'impédance. La figure III.17 montre les circuits électriques équivalents des matériaux PZT, CFO et 0.5PZT-0.5CFO. Le PZT et le CFO purs simulées en utilisant un circuit de deux combinaisons parallèles [(R1, C1), (R2, CPE1)] en série. Le composite 0.5PZT-0.5CFO est simulé en utilisant un circuit équivalent idéal qui consiste en trois éléments RC parallèles connectés en série. Ces circuits ont montré une meilleure adaptation que l'utilisation des éléments R//C en parallèle (figure III.16).



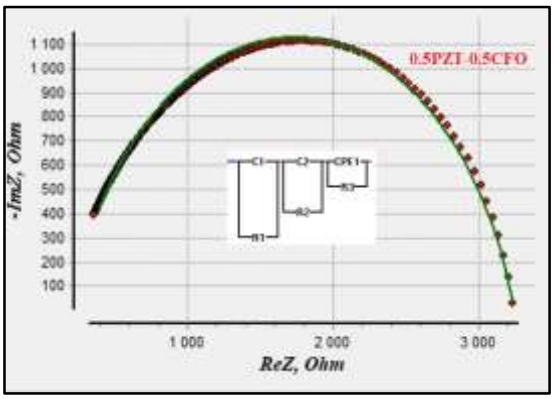


Figure III. 17 :Les circuits équivalents connectés en série R|C-R|CPE pour PZT(380°C), CFO(200°C) et 0.5PZT-0.5CFO(300°C)

Afin d'étudier l'effet de température sur les propriétés électriques, nous avons ajustés les résultats expérimentaux du composite 0.5PZT-0.5CFO à différentes températures en utilisant trois circuits R//C en série. Les résultats de l'ajustement sont montrés sur la figure III.18. Les valeurs des paramètres ajustés (les résistances et les capacités) sont regroupées dans le tableau 30. Nous remarquons un changement de ces paramètres avec l'augmentation de la température. Les valeurs des résistances équivalentes, R1, R2 et R3 présentent une diminution exponentielle avec la température comme un semi-conducteur typique.

La figure III.19 montre la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z") en fonction de la partie réelle (Z′) à différentes températures pour le composite 0.5PZT-0.5CFO. Nous remarquons un demi-cercle idéal pour les deux températures 200°C et 300°C et son diamètre diminue avec l'augmentation de la température. Dans la gamme de température (T_{amb}- 40°C), deux arcs semi-circulaires sont observés dans les régions de haute et de basse fréquence respectivement. Ce phénomène peut être attribué aux phénomènes inter et intra-grains. Les rayons de ces arcs diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui indique un comportement des matériaux au coefficient négatif de résistivité thermique (NTCR), généralement retrouvé dans le cas des semi-conducteurs

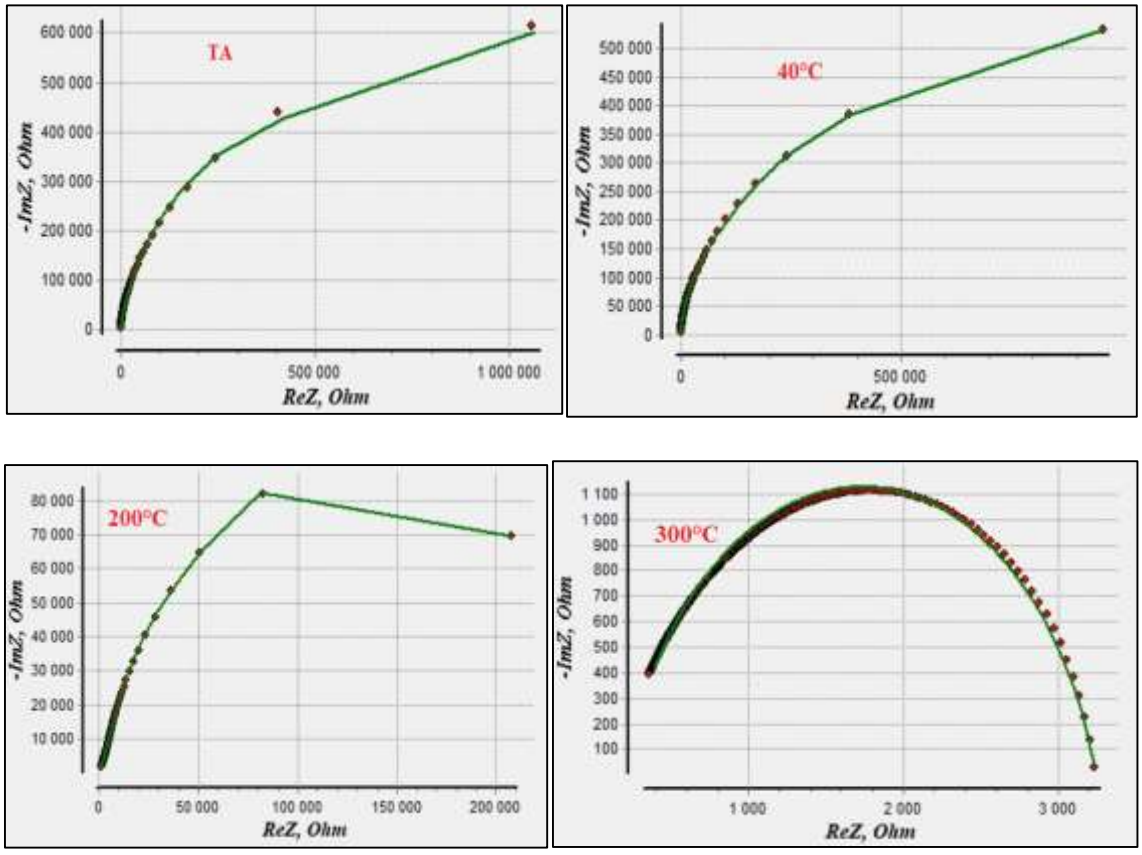


Figure III. 18 :Spectre d'impédance du composite 0.5PZT-0.5CFO à différentes températures

Tableau 30.Valeurs estimées des paramètres du circuit équivalent pour la céramique 0.5PZT-0.5CFO.

Température	R1×10^5(Ω)	R2×10^5(Ω)	R3×10^5(Ω)	C1(nF)	C2(nF)	CPE1(nF)
TA	10	10	7.19	10.77	19	10
40°C	8.0173	8.77	6.21	60.59	25	11
200°C	1.2	0.34	1.20	44.88	32	60
300°C	0.00215	0.0013	0.3	2.24	1.7	3.42

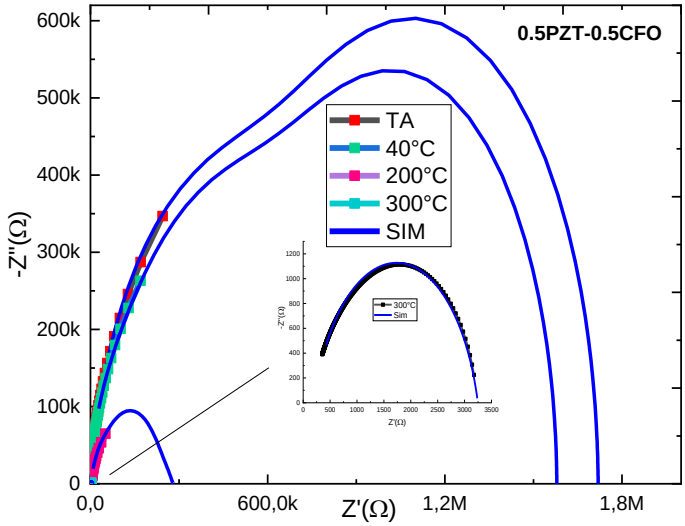


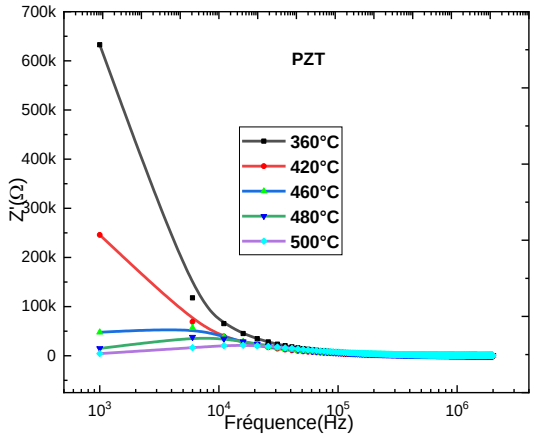
Figure III. 19 :Diagramme Cole Cole de la céramique 05PZT-0.5CFO pour différentes températures

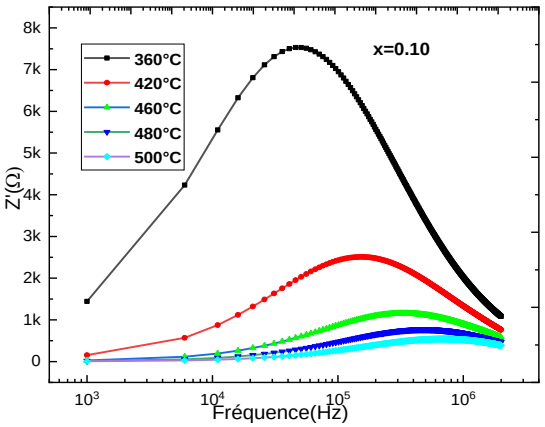
I.4.2 . Evolution de la partie réelle Z′ en fonction de la fréquence

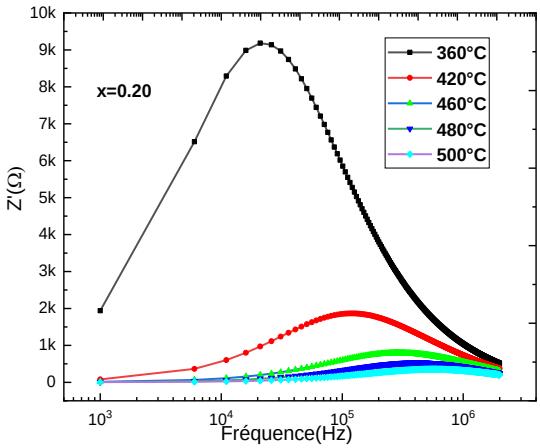
La figure III.20 montre la variation de la partie réelle de l'impédance Z′ en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composites (1-x) PZT-x CFO.

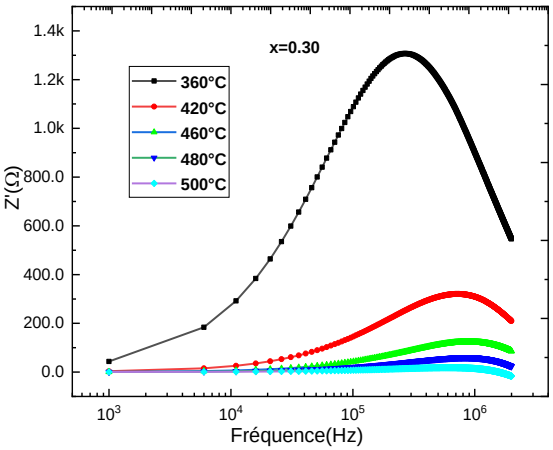
D'après la figure, nous remarquons que les courbes présentent un pic dont l'amplitude diminue avec l'augmentation de la température. Le pic de fréquence apparaissant dans la figure indique la présence d'un phénomène de relaxation diélectrique dans les matériaux pérovskite [172]. La fréquence correspondant à la valeur maximale de Z′ est la fréquence de relaxation (f_{max}) qui dépend de la température et la valeur de Z′ diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique l'augmentation de la conduction du courant alternatif dans les échantillons. Cette augmentation de la conduction peut être expliquée comme étant due à une contribution des défauts tels que les lacunes en oxygène, et donc à haute température, la contribution due à ces derniers est plus dominante.

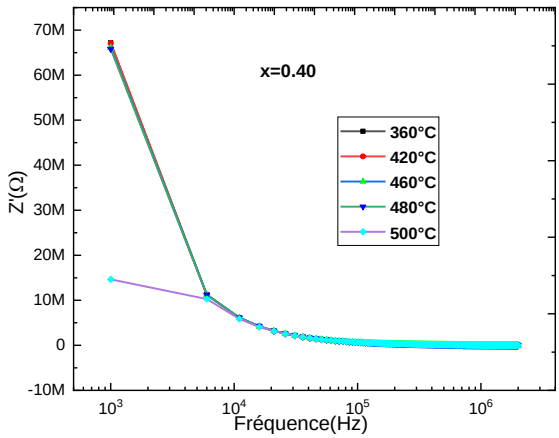
Le processus de relaxation est dû à l'effet d'interface. Nous observons dans cette figure aussi qu'avec l'augmentation de la température, les fréquences de relaxation se déplacent vers les hautes fréquences avec une diminution de la hauteur du pic. À des fréquences plus élevées, la valeur de Z′ semble être indépendante de la fréquence (valeur constante) pour toutes les températures, ce qui indique la libération de charges d'espace dans les matériaux. Le pic observé est devenu plus large pour des valeurs des températures plus élevées. Ce phénomène d'élargissement du pic suggère qu'il existe un phénomène de relaxation dépendant de la température dans le matériau[174].

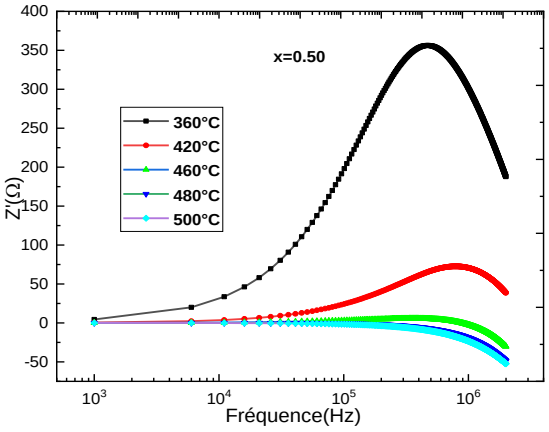

PZT
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
Z'(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.10
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
Z'(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.20
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
Z'(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.30
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
Z'(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.40
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
Z'(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.50
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
Z'(Ω)
Fréquence(Hz)

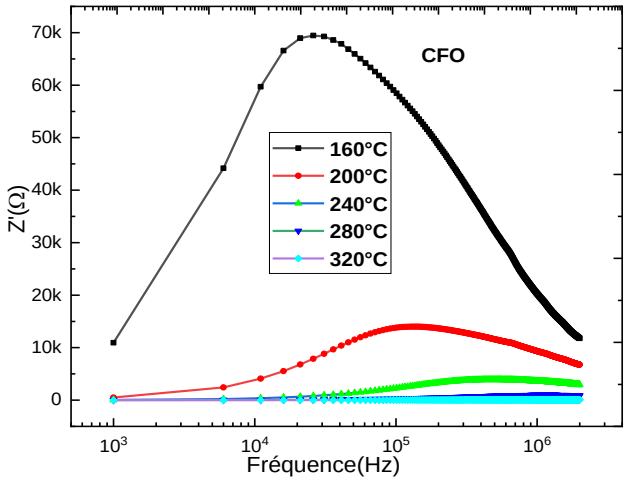
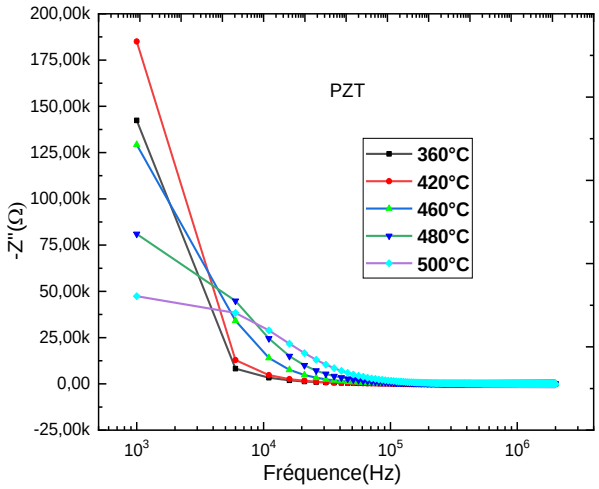
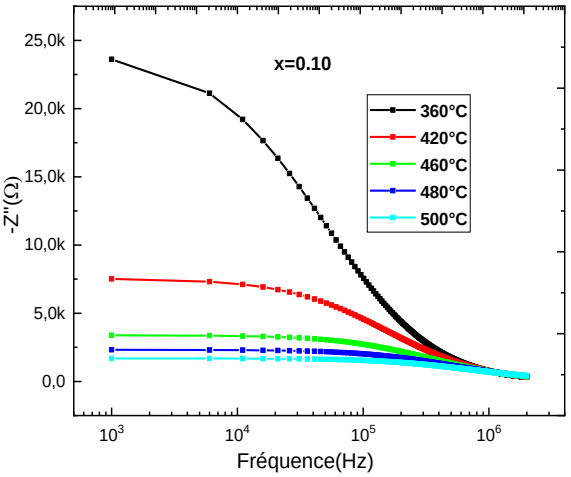


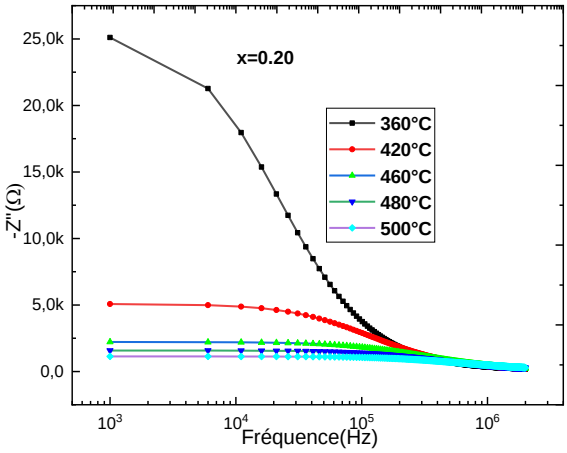
Figure III. 20 :Variation de la partie réelle Z′ de l'impédance en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO

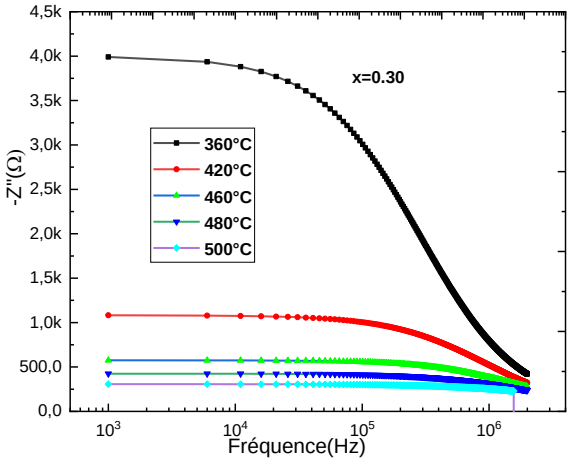
I.4.3 . Evolution de la partie imaginaire Z″ en fonction de la fréquence

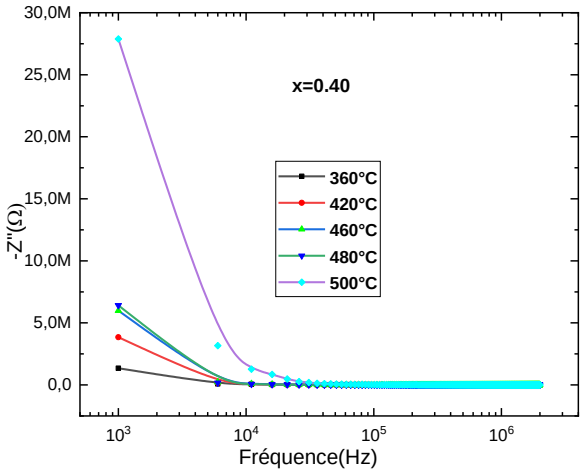
La figure III.21 montre la dépendance en fréquence de la partie imaginaire -Z", à différentes températures, des échantillons (1-x) PZT-x CFO. Nous remarquons que -Z″ diminue de façon régulière avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à une certaine limite indiquant une augmentation de la conductivité des matériaux [175]. Au-delà d'une certaine fréquence, Z" devient presque constante, indépendante de la fréquence, ceci est probablement dû à une éventuelle libération des charges d'espace [176]. Aux basses fréquences, la valeur de Z″ est très grande dans le composé 0.6PZT-0.4CFO comparée aux autres composés. Ceci indique que la polarisation diélectrique due aux charges d'espaces et à l'orientation des dipôles entre les grains et dans les grains est très importante dans ce composé. La valeur maximale de -Z″ des composés (1-x) PZT-x CFO avec x = 0.10, 0.20, 0.30 et 0.50 est plus petite que celle du PZT pur, cela peut être dû à la libération de la charge d'espace par les matériaux CFO et PZT dans ces composés (Fe^{2+}/Fe^{3+} et Ti^{4+}/Ti^{3+}). La diminution de la valeur de -Z″ avec l'augmentation de la température indique un comportement à coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) des matériaux[113].

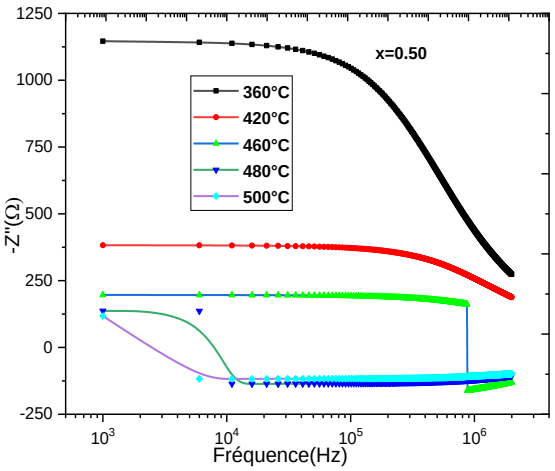

PZT
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.10
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.20
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.30
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.40
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)


x=0.50
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)

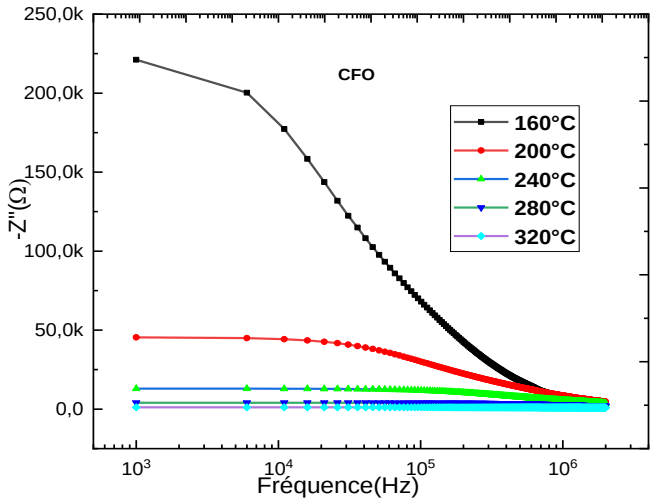


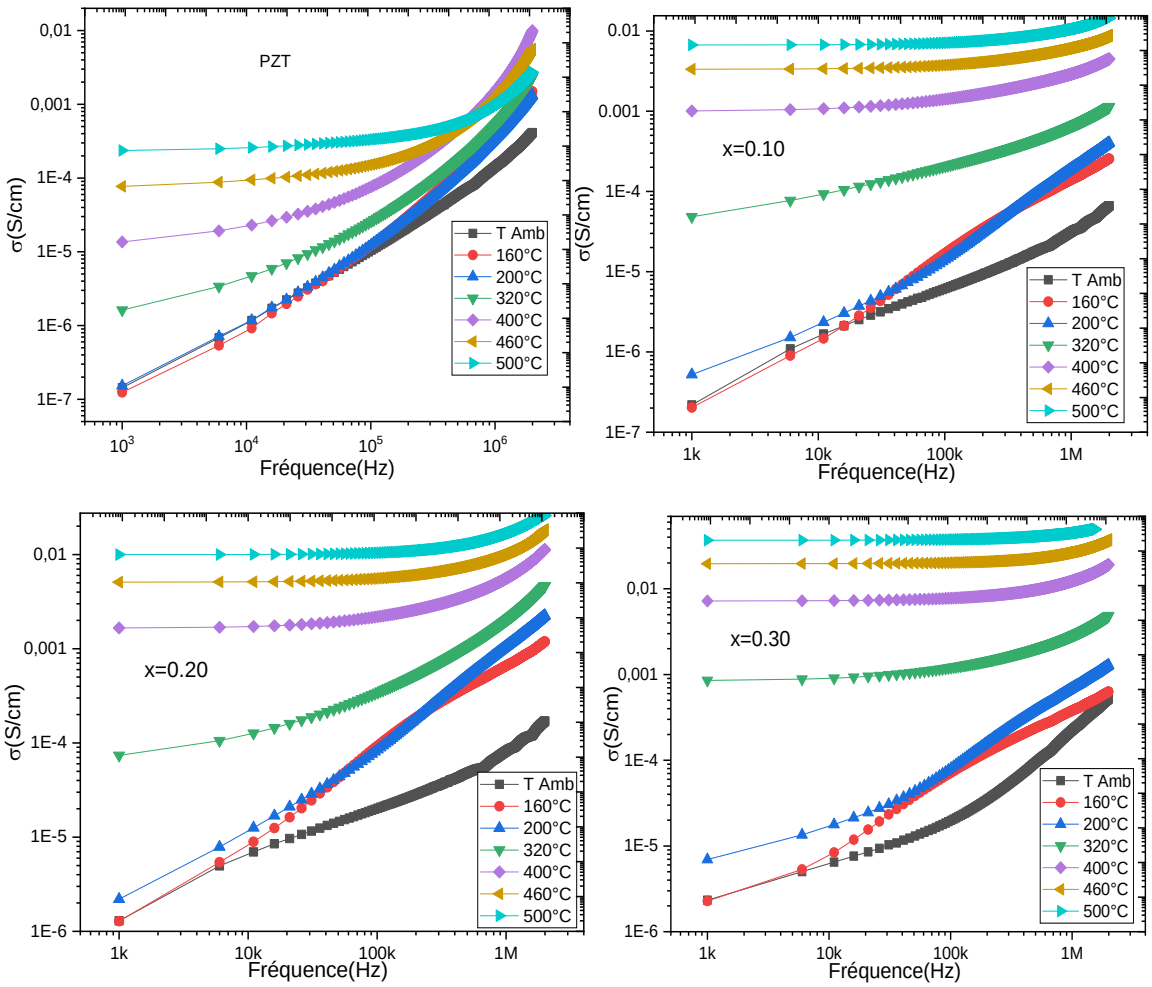
Figure III. 21 :Variation de la partie imaginaire Z″ de l'impédance en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO

I.4.4 . Etude de la conductivité en fonction de la fréquence

La figure III.22 montre la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques (1-x) PZT-xCFO. Pour le PZT pur, on remarque que la conductivité augmente de façon rapide avec l'augmentation de la fréquence et ceux pour les températures inférieures ou égales à 320°C. Au-delà de 320°C la conductivité augmente avec l'augmentation de la température et tends vers une zone statique indépendant de la fréquence et ceux dans les basses fréquences. Dans les hautes fréquences, la conductivité σ_{AC} (σ_ω) augmente avec l'augmentation de la fréquence. La variation linéaire de la conductivité σ_{AC} (σ_ω) indique que la conduction se produit par des sauts de porteurs de charge entre des états localisés. Pour les composites, nous remarquons le même type d'évolution que le PZT pur et plus que le taux de CFO augmente, plus de la conductivité statique prend place et la dépendance conductivité-fréquence s'éloigne davantage vers les hautes fréquences. Cette évolution de la conductivité peut être expliquée sur la base du modèle de relaxation par saut et de la conduction à travers les joints de grains[177].

Les résultats de conductivité obtenus pour les céramiques étudiées (1-x)PZT-xCFO suivent la loi de Jonscher $\sigma_\omega = \sigma_{dc} + A\omega^n$. Le tableau 31 montre les valeurs de l'exposant n en fonction de la température obtenues à partir des données ajustées pour toutes les céramiques (1-x)PZT-xCFO. Nous observons que la valeur de l'exposant n diminue avec l'augmentation du taux de CFO. Plusieurs chercheurs ont rapporté différents mécanismes de saut et ces mécanismes prévoient des dépendances différentes de l'exposant n en fonction de la

température et de la fréquence. Dans le cas d'un petit saut de polaron, n augmente avec la température, tandis que pour un mécanisme de saut de polaron important, n diminue avec l'augmentation de la température[178]. Le saut d'orientation localisé à haute fréquence peut être attribué à la formation de dipôles ; la coexistence de la phase à faible constante diélectrique CFO avec la phase à haute constante diélectrique PZT peut influencer les charges d'empilement à l'interface et donc la polarisation est de type Maxwell-Wagner.



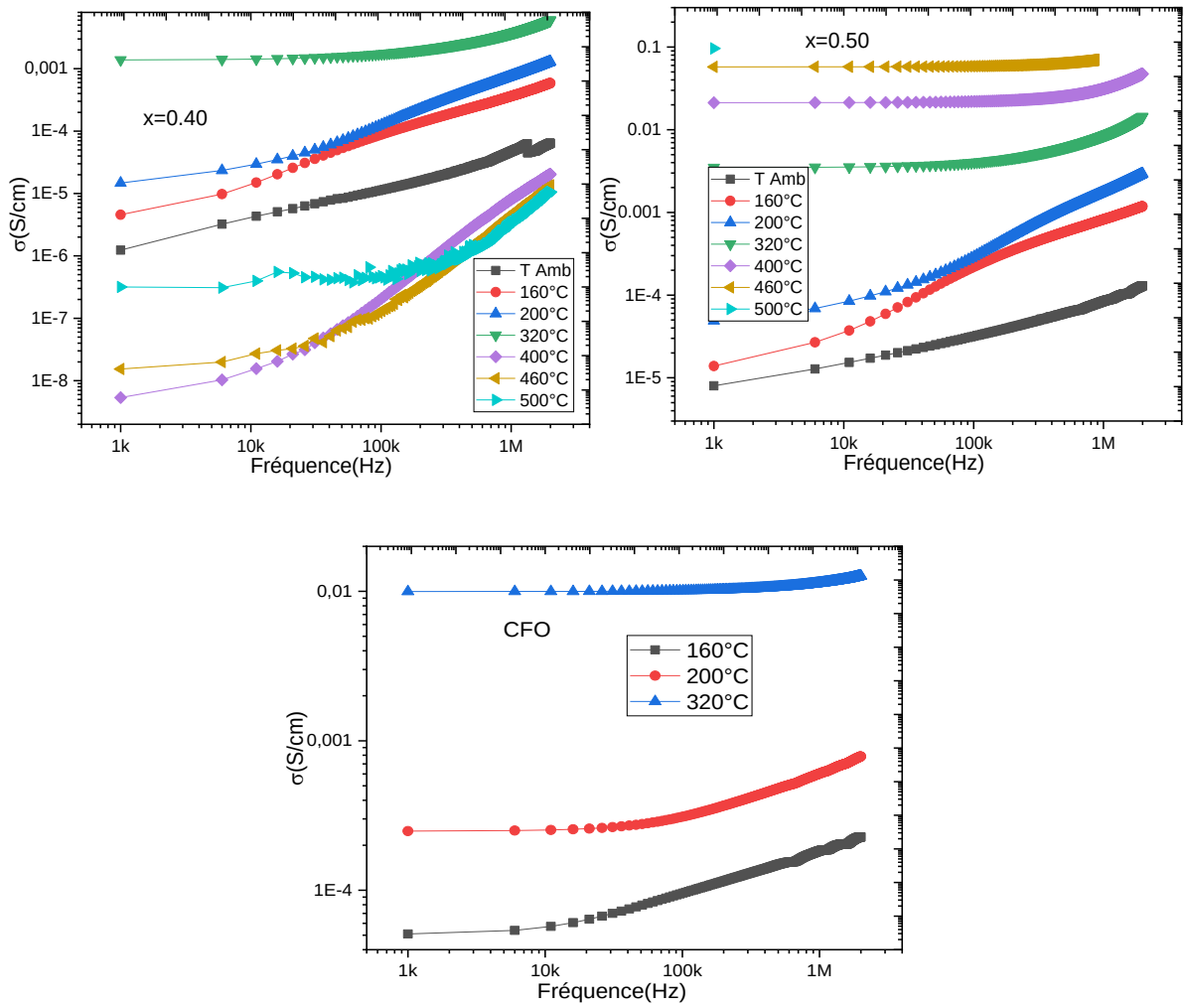


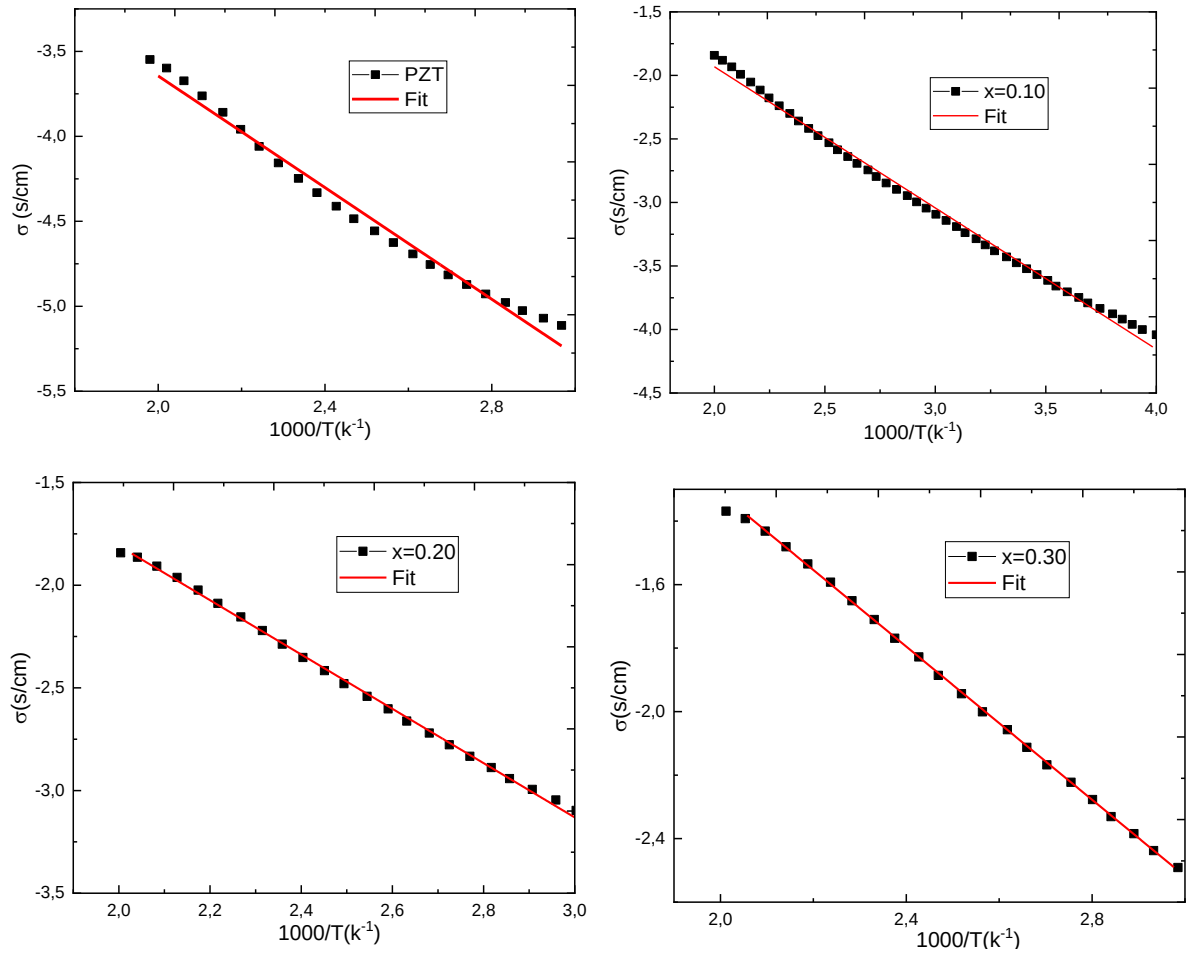
Figure III. 22 :Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO

Tableau 31.Valeur de l'exposant n de la loi de puissance à différentes températures des céramiques (1-x) PZT-x CFO

	Température		
x	**160°C**	**200°C**	**320°C**
x=0.00	1.01	1.44	1.32
x=0.10	0.92	1.05	0.52
x=0.20	0.86	1.04	0.77
x=0.30	0.74	0.86	0.38
x=0.40	0.64	0.73	0.34
x=0.50	0.58	0.71	0.34
x=1.00	0.26	0.26	0.06

I.4.5 . Etude de la conductivité en fonction de la température

La figure III.23 montre les courbes de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température (10^3/T) pour toute les échantillons (1-x)PZT-xCFO à la fréquence 1 MHz. L'énergie d'activation a été calculée en traçant la courbe entre le log σ_{ac} et 10^3/T et en évaluant la pente de la ligne droite, et les résultats sont montrés dans la figure III.24 et le tableau 32. On remarque que tous les échantillons ont un comportement linéaire décroissant avec l'augmentation de la température. Le type de dépendance à la température de la conductivité indique que la conduction électrique dans le matériau est un processus activé thermiquement.



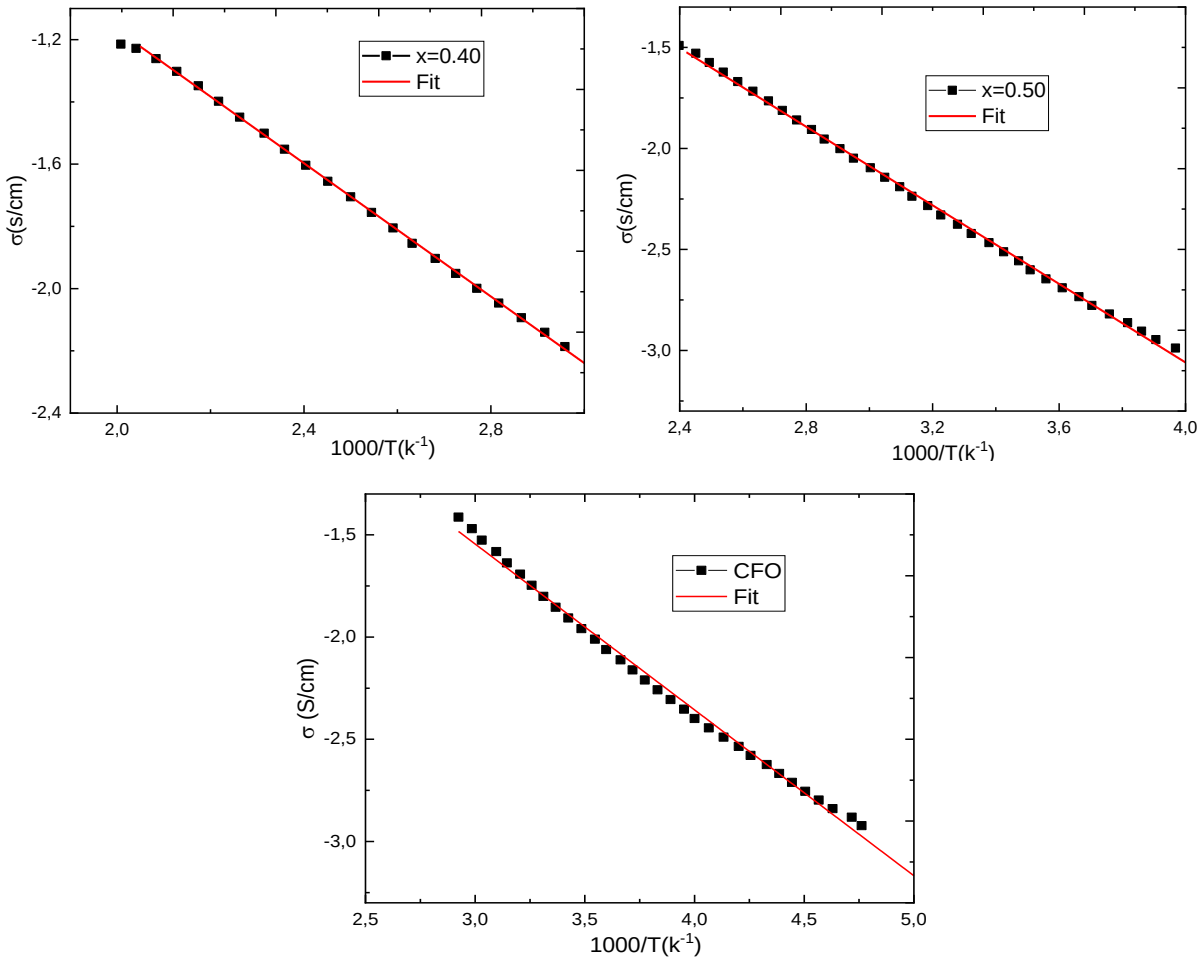


Figure III. 23 :Énergie d'activation (Ea) des céramiques (1-x)PZT-xCFO obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius.

Nous observons que lorsque le taux de CFO augmente, l'énergie d'activation diminue relativement. La diminution de l'énergie d'activation lorsque le taux de CFO augmente confirme l'amélioration de la conductivité [179]. Cette diminution est attribuée à la nouvelle répartition des cations en raison de la petite taille des particules. Dans les matériaux de type ferrite, l'énergie d'activation est souvent associée à la variation de la mobilité des porteurs de charge plutôt qu'à leur concentration. Les porteurs de charge sont considérés comme localisés sur les ions ou les sites vacants et la conduction se produit par un processus de saut. Les valeurs calculées de l'énergie d'activation sont comprises entre 0.32 et 0.16. Ces valeurs confirment que le saut d'électron est responsable de la conduction électrique. En effet, le saut d'électrons entre les ions $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ et le saut de trous entre les ions $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$ dans les sites octaédriques sont responsables de la conduction électrique et de la polarisation diélectrique dans la ferrite de cobalt[180]. Le mécanisme de conduction dans la ferrite se produit principalement par le saut

entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites B d'après Verwey [181]. La possibilité de saut dépend de la séparation entre les ions concernés et de l'énergie d'activation.

Tableau 32 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO à 1 MHz

Valeurs de x	Energie d'activation(eV)
x=0.00	0.32
x=0.10	0.22
x=0.20	0.26
x=0.30	0.23
x=0.40	0.21
x=0.50	0.19
x=1.00	0.16

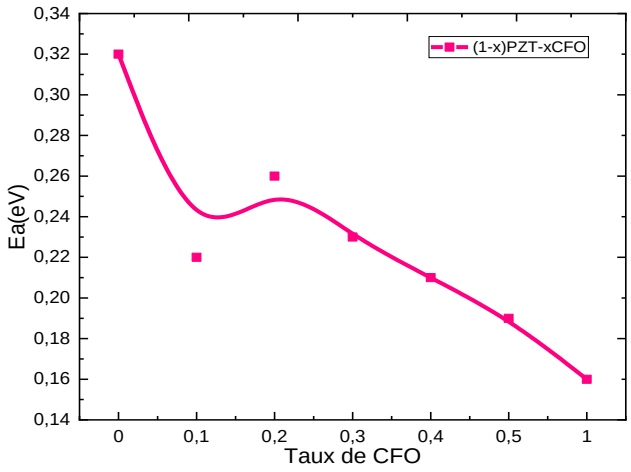
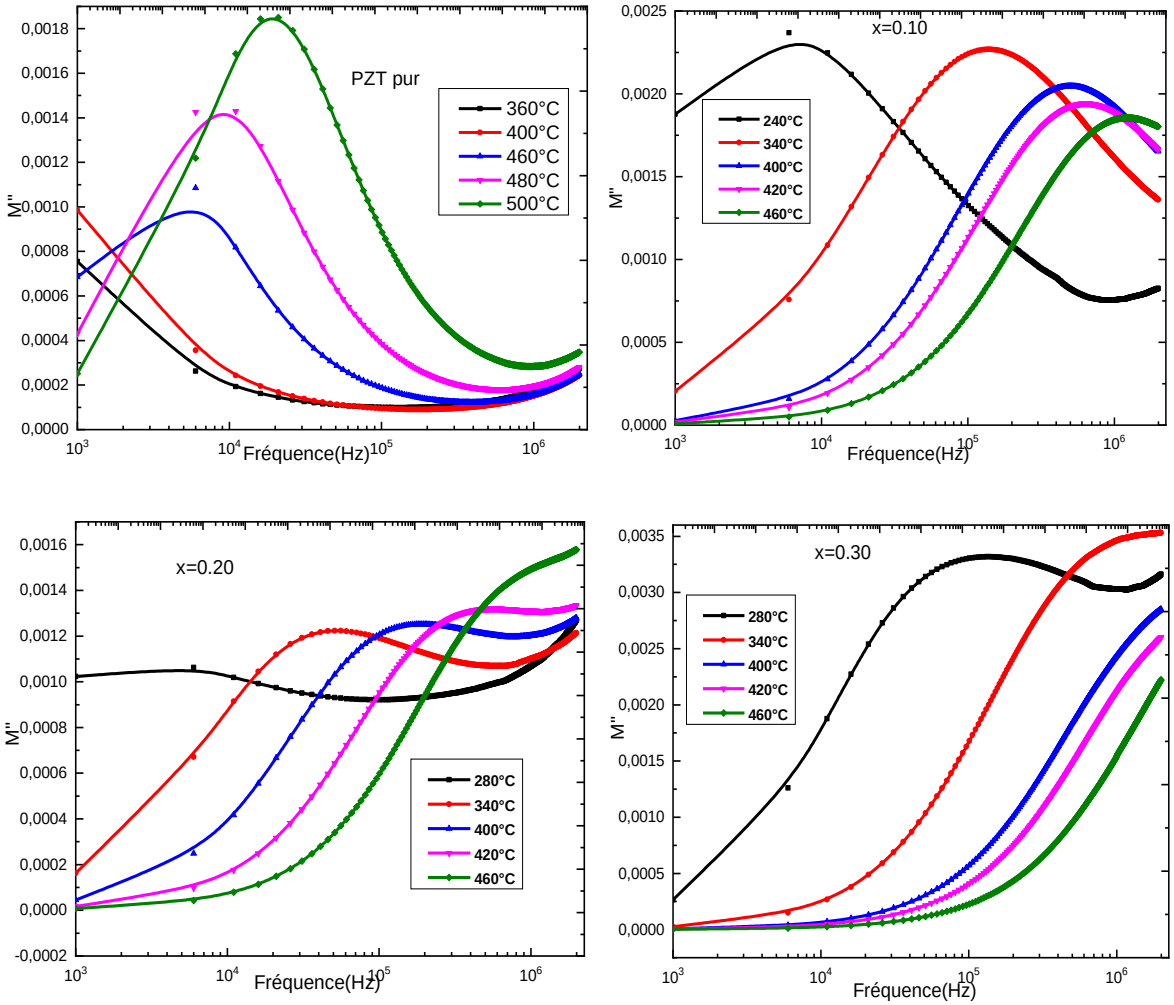


Figure III. 24 :Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de fer pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO

I.4.6 . Variation du module complexe M″ en fonction de la fréquence

Afin de présenter plus commodément les propriétés électriques des matériaux, nous avons adopté le formalisme du module électrique en fonction de la fréquence. La figure III.25 montre le module électrique imaginaire M″ en fonction de la fréquence M"(f), à différentes températures pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO. M″ est lié à la dissipation d'énergie qui a lieu dans le processus de conduction irréversible. Nous remarquons que ce paramètre est fortement dépendant de la température. Pour le PZT et le CFO purs, le pic de relaxation, dans les courbes de M" (f), est observé dans la région des basses fréquences, alors que pour les composites, il est observé dans la région des hautes fréquences. Nous observons qu'avec l'augmentation de la température, la hauteur du pic des courbes de relaxation augmente et les positions des pics se déplacent vers les fréquences plus élevées, ce qui correspond à une

diminution de la limite du grain en raison de la faible résistivité du matériau CFO[182]. En outre, comme ces pics sont apparus à des fréquences différentes, nous pouvons conclure que le mécanisme de relaxation est principalement contrôlé par la mobilité à courte distance des porteurs de charge générée par le processus non-Debye [183]. La zone de basse fréquence du pic représente la gamme de fréquences dans laquelle les ions peuvent se déplacer sur de longues distances. Par conséquent, les ions peuvent effectuer des sauts réussis d'un site à un site voisin.



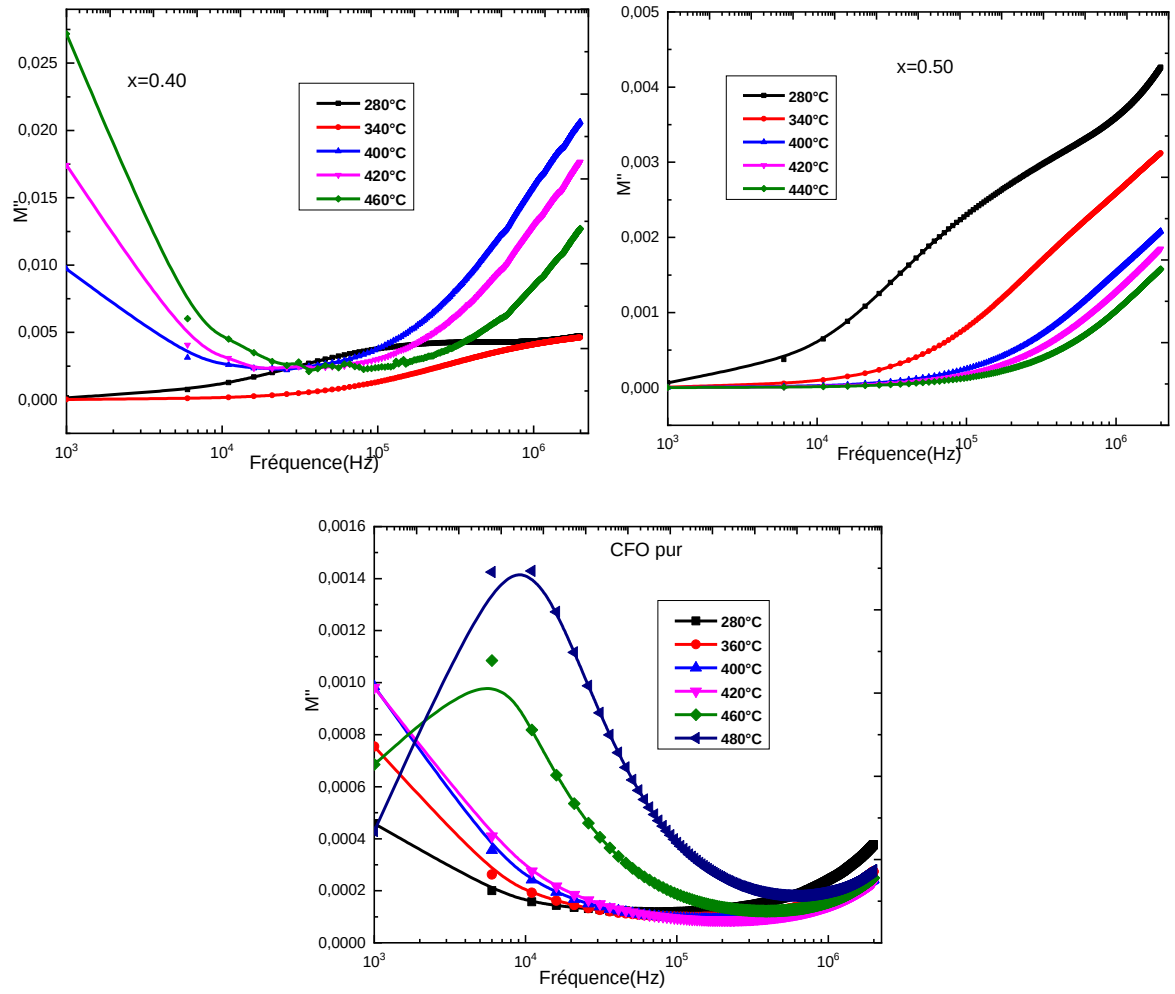


Figure III. 25 :Variation de la partie imaginaire (M'') du module complexe en fonction de la fréquence à différentes températures des composites (1-x) PZT-x CFO

I.5. Propriétés magnétiques

La figure III.26 montre la magnétisation en fonction de la température des matériaux (1-x) PZT-x CFO avec x = 0.10, 0.20, 0.40 et 1.00 sous un champ magnétique appliqué de 576 Oe. Nous remarquons que pour tous les composites la magnétisation augmente progressivement avec la température et atteint un maximum vers 700 K. Le maximum observé est dû à la température de transition de phase magnétique du CFO[184], appelée température de blocage T_b[33]. Dans la littérature, l'évolution de la magnétisation en fonction de la température T_b dépend du champ appliqué[33]. Par ailleurs, lorsque la teneur en PZT augmente, la valeur de magnétisation des composites (1-x)PZT-xCFO diminue, ce qui indique un couplage magnétoélectrique intrinsèque des composites (1-x)PZT-xCFO. De même, la valeur de T_b dépend de la composition, elle est d'environ 675 K (402°C), 694 K (421°C), 695 K (422°C), et 676 K (403°C) pour x = 0.10, 0.20, 0.40 et CFO pur respectivement. Cette plage de température

est typique de la plage dans laquelle le pic du comportement diélectrique a été observé. D'un autre coté et c'est reporté dans la littérature, une diminution de la température de blocage correspond à une diminution de la taille des particules[16], ce qui est en bon accord avec les images MEB.

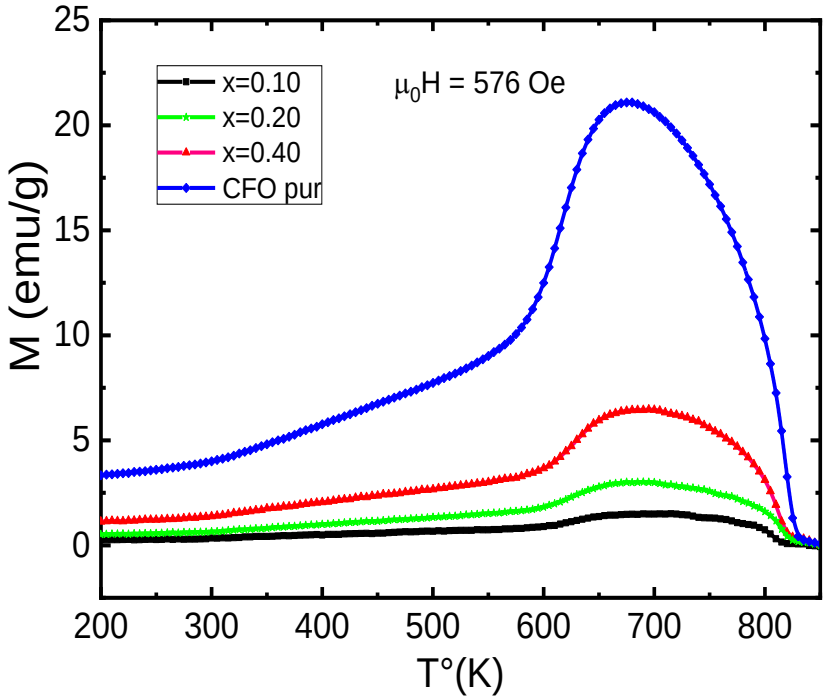


Figure III. 26 :Courbe de magnétisation M(T) en fonction de la température de (1-x) PZT-xCFO pour x=0.10,0.20,0.40 et 1.00

II . Elaboration et caractérisation des composites (1-x)PZT-xCFO (Mélange avant calcination)

II.1 . Méthode de synthèse

Dans cette partie, nous préparons la solution solide (1-x)PZT-xCFO par la deuxième méthode, c'est-à-dire le mélange avant calcination (PZT est préparé par la voie sol gel, et le CFO par la voie solide). Pour le matériau PZT, nous avons utilisé comme matières premières l'acétate de plomb ($(Pb(CH_3COO)_2$; $3H_2O$), l'acétate de zirconium [Zr $(CH_3COO)_4$] et l'alcoxyde de titane ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$). Des solutions d'acétate de plomb, de zirconium et de sol de titane sont mélangées en quantités stœchiométriques, selon la formule générale $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ sous agitation pendant 1h, pour assurer l'homogénéité de la solution finale. Le gel sec ou xérogel, ainsi obtenu, est broyé dans un mortier en agate pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité.

La ferrite de cobalt (CFO), est préparée par la méthode solide. Les matières premières de départ sont les oxydes Fe_2O_3 et Co_3O_4. Ces poudres sont mélangées de façon stœchiométrique selon la formule $CoFe_2O_4$ et broyées pendant 1h, puis agitées dans l'acétone. Les poudres obtenues sont séchées à 80 °C dans une étuve pendant 24 h, puis broyées de nouveau.

Pour obtenir une meilleure homogénéité des échantillons, nous avons mélangé les poudres de CFO et de PZT puis nous les avons broyés pendant 1 heure pour préparer les composites magnétoélectriques (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-(x)$CoFe_2O_4$ avec x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00. Ensuite, les poudres obtenues ont été calcinées à 900°C pendant 12h selon le cycle de calcination présenté dans la première partie de ce chapitre (figure III.1). Après la calcination, les poudres sont broyées et pressées en pastilles d'environ 12 mm de diamètre. Ces pastilles sont ensuite frittées à 900°C pendant 4h et les surfaces des échantillons sont recouvertes de laque d'argent afin de servir d'électrodes pour les mesures diélectriques et électriques.

Les différentes étapes du procédé de synthèse des poudres sont présentées dans la figure III.27.

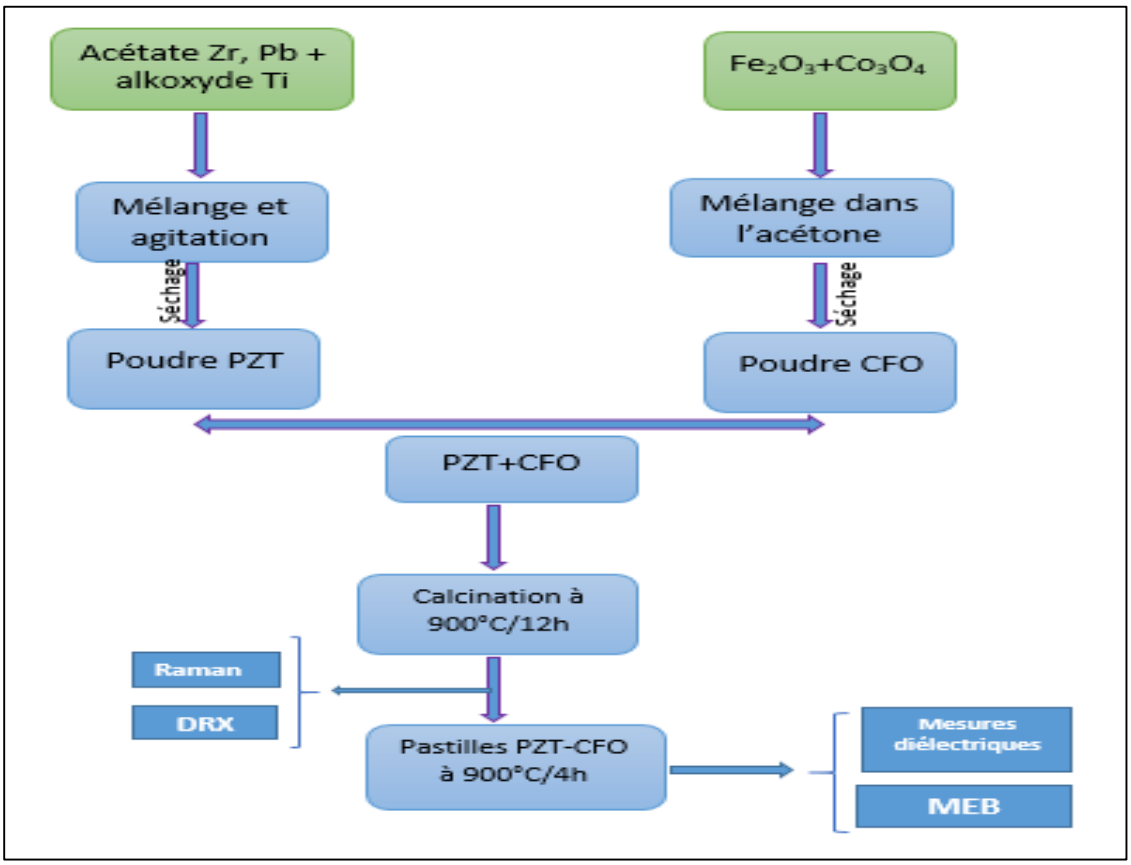


Figure III. 27 :Etapes de la synthèse des céramiques (1 - x)PZT-xCFO

II.2 . Caractérisation des composites (1-x) PZT-x CFO

II.2.1. Les caractérisations par Diffraction des Rayons X

La figure III.28 montre les diffractogrammes DRX à température ambiante des composites (1-x) PZT-x CFO. Tous les pics observés des composites sont indexés par les pics de Bragg qui correspondent aux phases piézoélectriques PZT et ferrite CFO avec un petit pic dû au Fe_2O_3 [157][158], [173].

Pour x=0.00 et x=1.00, nous remarquons la présence des pics caractéristiques de la phase pérovskite ABO_3 et de la structure AB_2O_4 respectivement. Pour les composites intermédiaires, nous observons l'existence, dans les diffractogrammes DRX, des pics caractéristiques des deux phases PZT et CFO, les intensités des pics associés à chaque phase ont tendance à augmenter ou à diminuer en fonction de la proportion de la phase associée.

Nous remarquons aussi que l'intensité du pic (311), pic principal associé à la structure CFO, absent pour x=0.00, augmente tandis que l'intensité du pic (101), pic principal correspondant à la structure PZT, diminue avec l'augmentation du taux de CFO, dans les composites (1-x)PZT-xCFO jusqu'à disparaitre pour x=1.00. Les résultats obtenus sont similaire à ceux du système composite $BaTiO_3$-$CoFe_2O_4$ et ceux d'autres travaux effectués sur le même composite PZT-CFO [185][151], [155], [162]. Tous ces composites présentent les pics caractéristiques des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques, et aucune réaction se produite entre eux, même lorsque la méthode de préparation est différente, ce qui montre un bon couplage magnétoélectrique.

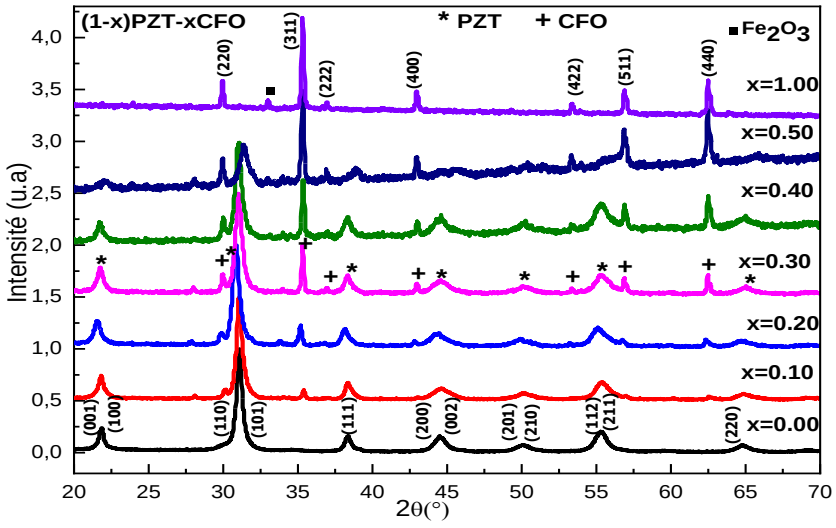
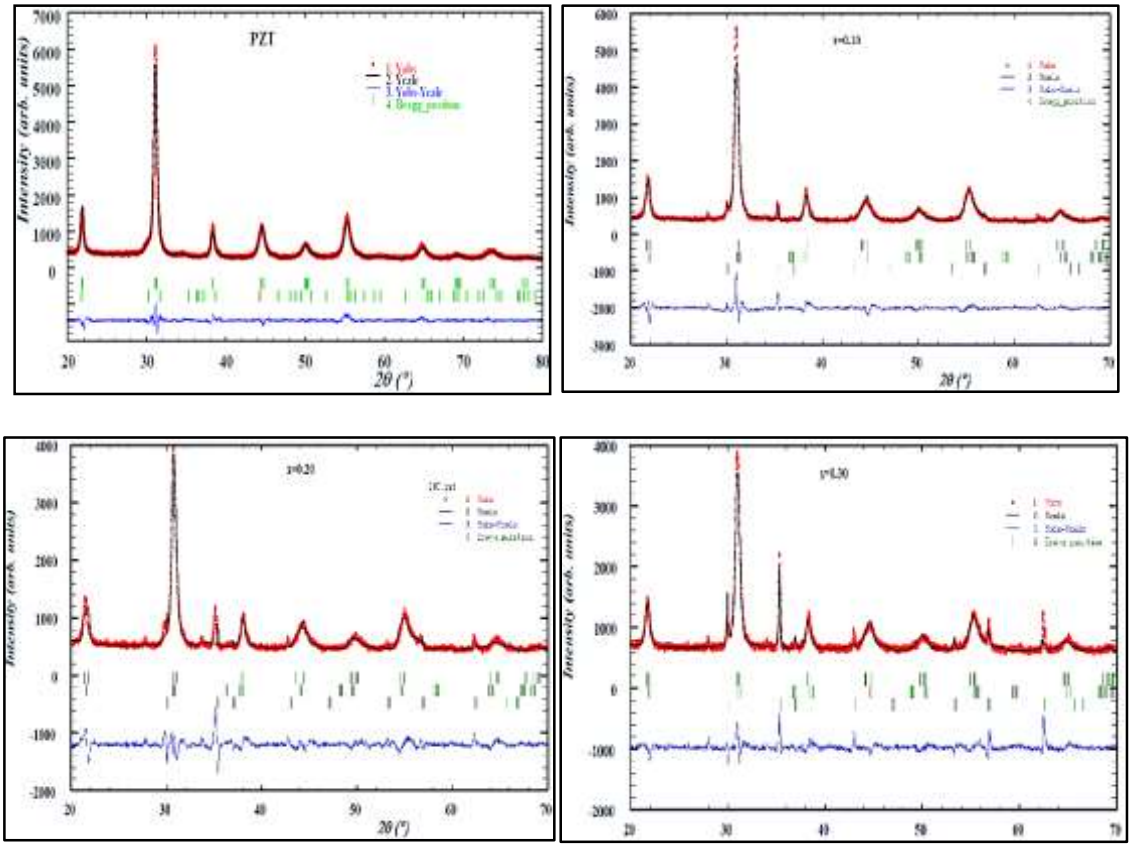


Figure III. 28 :Diffractogrammes DRX des composites (1-x) PZT (x) CFO

Pour confirmer la présence des phases dans les composites (1-x) PZT-xCFO, nous avons effectué un ajustement de profil par la méthode Rietveld. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.29. Ces résultats montrent que toutes les poudres (1-x) PZT (x) CFO pour x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00 cristallisent dans les phases tétragonale et rhomboédrique avec les groupes d'espace P4mm et R3C pour le PZT, et la phase cubique de groupes d'espace Fd-3m pour le CFO. D'autre part, les paramètres structurels raffinés "a" et "c", ainsi que les valeurs de la qualité de l'ajustement χ^2, Rp, Rwp et Rexp sont donnés dans le tableau 33. Les valeurs des paramètres d'ajustement χ^2 et les facteurs R obtenues montrent un bon ajustement. Avec l'augmentation de la teneur en CFO, les paramètres de maille "a" et "c" des deux phases tétragonale et rhomboédrique ont fluctué alors que pour le CFO le paramètre "a" augmente jusqu'au x=0.40 et diminue pour x=0.50 puis augmente de nouveau. L'évolution du pourcentage des phases caractéristiques de PZT en fonction du taux de CFO est montrée dans la figure III.30. Nous observons qu'avec l'augmentation de la teneur de CFO, la structure tétragonale augmente jusqu'à x=0.10, au-delà de x=0.10, elle diminue. La structure rhomboédrique diminue jusqu'à x=0.10 et augmente de cette valeur à x=0.40 puis diminue.



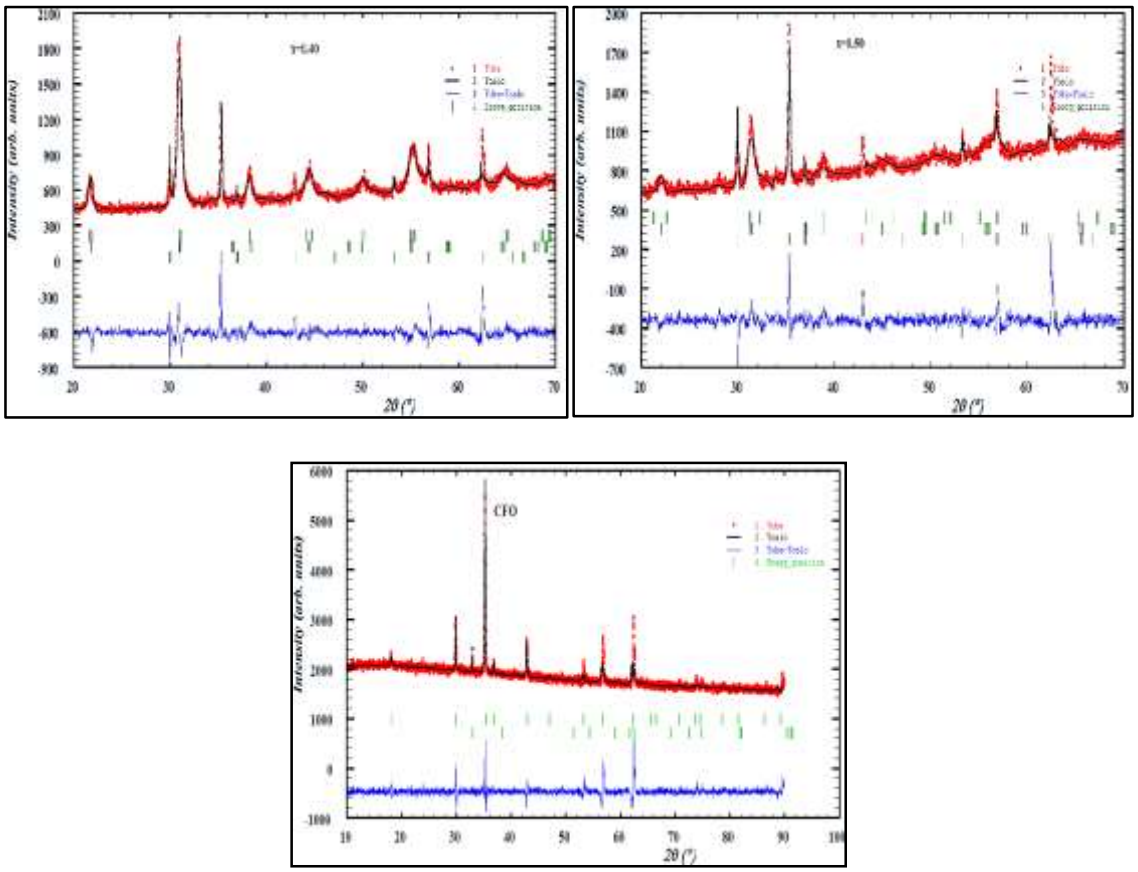


Figure III. 29 :Affinement Rietveld des spectres RX des céramiques (1-x) PZT-x CFO (x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00)

Tableau 33.Facteurs χ^2, R, et paramètres de maille pour le système (1-x) PZT-(x)CFO pour 0≤x≤1.

x	Paramètres de maille (Å)			Facteur χ2 R_P, R_{wp}			
	CFO(cubic) Fd-3m	PZT(tetra) P4mm	PZT(Rhm) R3c	χ2	Rp (%)	Rwp	Rexp
x=0.00	---------	a=4.0402 c=4.1098	a= 5.7510 c=14.1262	1.12	3.92	4.97	4.70
x=0.10	**a**= 8.4000	**a**= 4.0558 **c**= 4.1063	**a**= 5.7147 **c**= 14.1529	2.89	5.68	7.86	4.62
x=0.20	**a**= 8.4057	**a**= 4.0757 **c**= 4.1461	**a**= 5.8024 **c**= 14.3129	3.83	5.43	8.32	4.25
x=0.30	**a**= 8.4234	**a**= 4.0579 **c**= 4.1042	**a**= 5.7515 **c**= 13.9572	2.39	4.06	5.78	3.74
x=0.40	**a**= 8.4242	**a**= 4.0600 **c**= 4.1077	**a**= 5.7842 **c**= 14.1019	1.91	3.70	5.50	3.97

x=0.50	**a**= 8.4227	**a**= 3.9245 **c**= 4.1786	**a**= 5.6965 **c**= 13.9819	1.85	3.00	4.44	3.26
x=1.00	**a**=8.4347	---------	---------	2.44	2.23	3.65	2.33

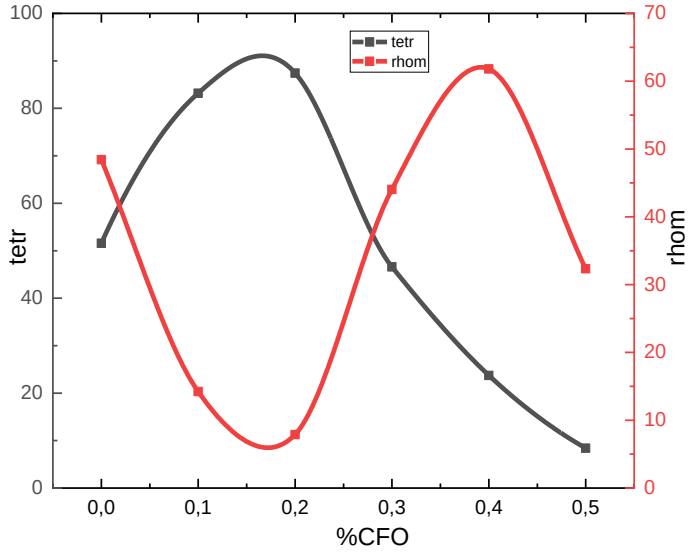


Figure III. 30 :L'évolution du pourcentage des phases caractéristiques de PZT en fonction du taux de CFO

II.2.2. Caractérisation par Spectroscopie Raman

Pour caractériser plus en détail la composition et l'état de la structure, les spectres Raman des composites (1-x)PZT-xCFO sont mesurés à température ambiante, ils sont montrés dans la figure III.31. Les pics Raman des poudres PZT et CFO pures sont clairement observés. Le PZT présente les modes typiques 3A1 + B1 + 4E. Ces pics sont situés à 203 ; 274 ; 331 ; 507 ; et 552 ; 597 ; 717 ; et 775 cm^{-1}, et sont attribués aux modes E(2TO), E+B1, A1(2TO), E(3TO), E(4TO), A1(3TO), E(4LO), et A1(3LO) [11][98]. Pour le CFO de structure spinelle, l'analyse du groupe spatial Fd-3m donne 6 modes Raman 2A1g + 3T2g + Eg. Les pics Raman de CFO à 205, 300, 463, 550, 616 et 682 cm^{-1} correspondent aux modes T2g(3), Eg, T2g(2), T2g(1), A1g(2) et A1g(1) respectivement [186][187].

Les pics obtenus pour les échantillons de PZT pur et de CFO sont aussi observés dans les composites (1-x) PZT-x CFO, mais de faible intensité. En comparant les spectres Raman, nous avons observé un décalage élevé du nombre d'onde pour les modes de vibration E(2TO) (203) et E+B1 (274) du PZT dans le spectre des composites (1-x) PZT-x CFO. Le décalage des pics Raman provient principalement de différents états de contrainte résiduelle. En général, l'effet thermique et le déséquilibre du réseau sont considérés comme deux facteurs essentiels pour la contrainte résiduelle[188]. D'autre part, pour les échantillons x=0.30 et 0.40, nous

pouvons identifier tous les modes associés aux céramiques PZT et CFO. Comme nous pouvons le voir, le pic trouvé à 331 cm^{-1} est diminué dans le mélange quand le taux de CFO augmente. Les types de vibration sont influencés par le taux de CFO dans les composites (1-x)PZT-xCFO.

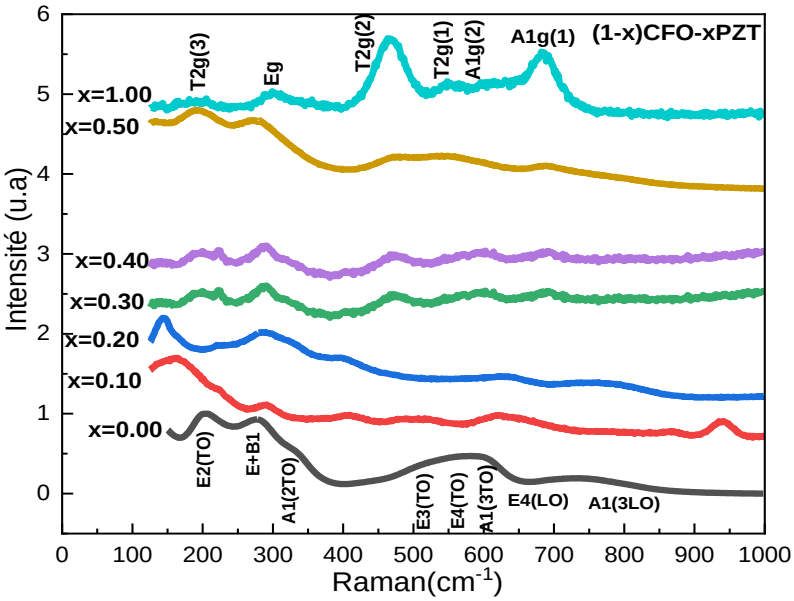


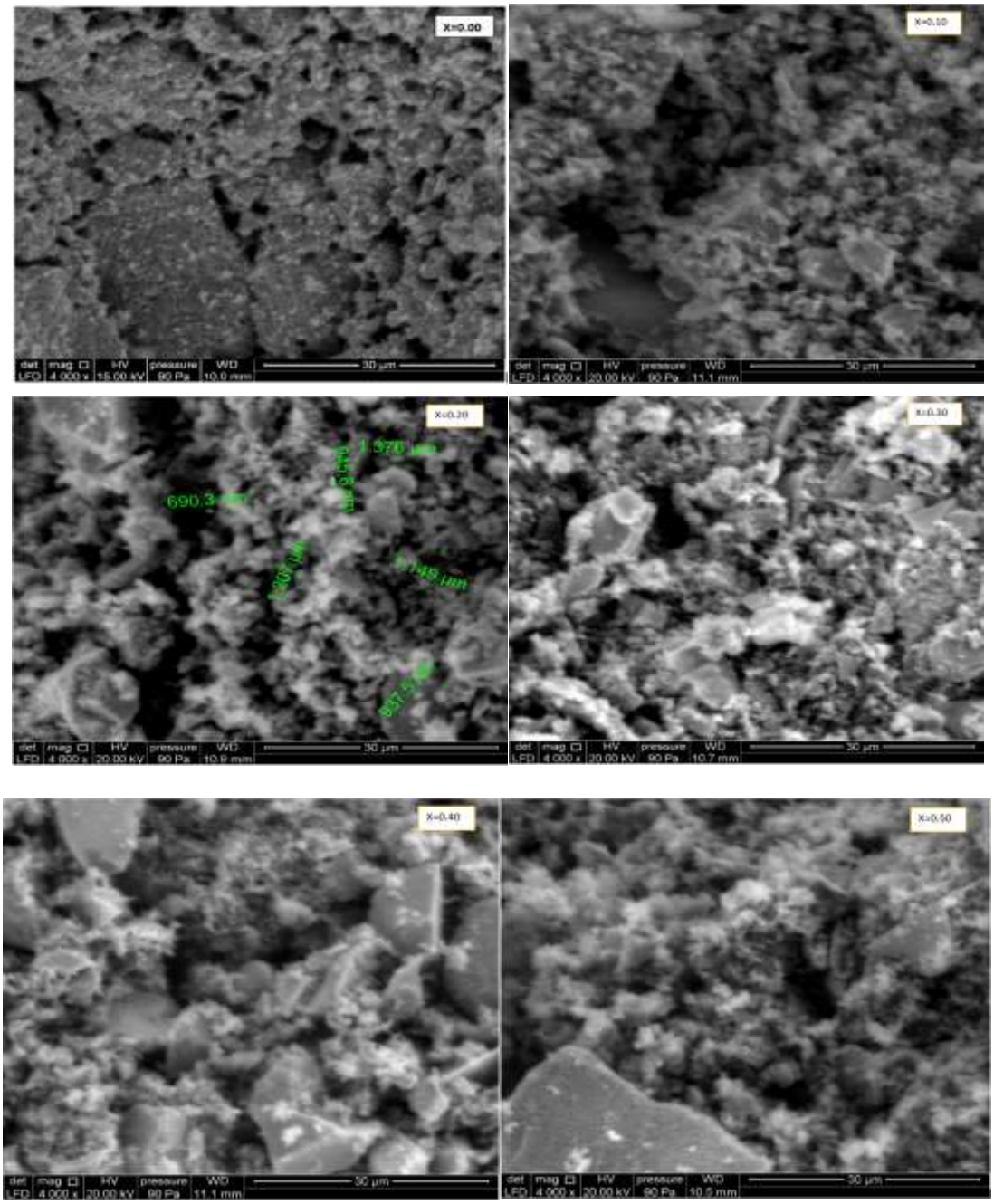
Figure III. 31 :Spectres Raman des poudres (1-x)PZT-xCFO

II.2.3. Caractérisation morphologique

Pour étudier la microstructure et la morphologie des composites (1-x)PZT-xCFO avec x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00, des micrographies électroniques à balayage (MEB) ont été prises sur la surface intérieure fracturée des pastilles frittées, comme le montrent la figures III.32. On peut constater sur cette figure que les grains sont homogènes et irréguliers, avec une différence considérable en taille des grains, ainsi que la présence de quelques pores à la surface des céramiques. La formation de ces pores serait due à plusieurs facteurs : la pression n'est pas assez élevée, la structure est alors relâchée. D'autre part, les facteurs qui peuvent affecter la formation de pores sont les joints des grains entre les deux matériaux d'ordres ferriques, en effet et comme indiqué sur les diffractogrammes RX, il n'y a pas de réaction chimique évidente entre les deux phases des deux matériaux, il devrait donc y avoir de nombreux joints de grain dans les composites. Ces joints peuvent inhiber la croissance des grains des deux matériaux.

Le tableau 34 et la figure III.33 présentent la variation de la taille moyenne des grains en fonction de la teneur en CFO. Nous observons que lorsque x=0.40, les grains sont assez grands,

tandis que pour les autres échantillons les grains sont petites. Nous pouvons déduire que l'addition de CFO au PZT peut affecter la structure cristalline.



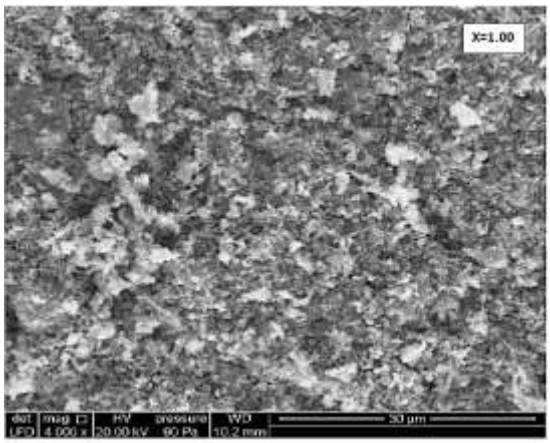


Figure III. 32 :Micrographies électroniques à balayage (MEB) des surfaces fracturées de (1-x)PZT-xCFO

Tableau 34.Taille moyenne des grains de diffèrent composition de (1-x)PZT-xCFO fritté à 900°C/4h

(1-x) PZT-xCFO	Taille moyenne des grains (µm)
x= 0.00	1.6936
x= 0.10	1.2988
x= 0.20	1.0509
x= 0.30	0.9784
x= 0.40	4.7100
x= 0.50	1.4638
x= 1.00	0.7331

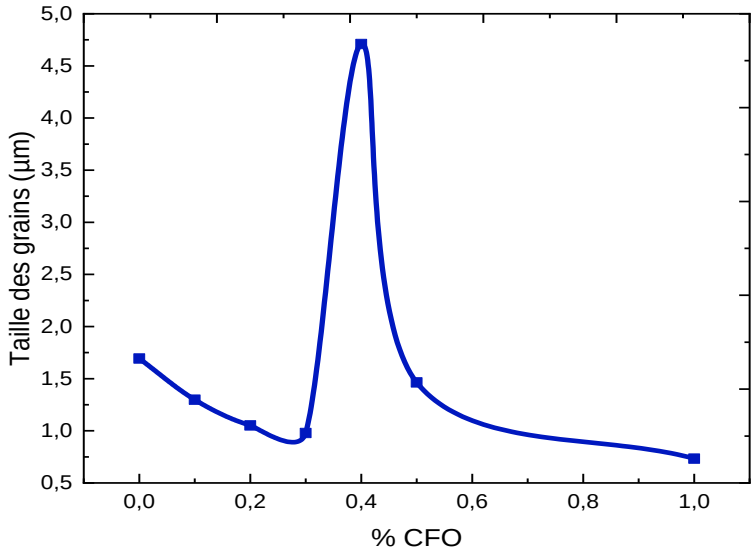


Figure III. 33 :Evolution de la taille moyenne des grains des matériaux (1-x)PZT-xCFO en fonction de la teneur en CFO

II.3 . Etude des propriétés diélectriques

II.3.1 . Variation de la permittivité diélectrique ε_r en fonction de la température

La figure III.34 montre l'évolution de la permittivité diélectrique relative en fonction de la température à différentes fréquences pour les composites (1-x)PZT-xCFO avec x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 et 1.00. Pour le PZT pur, ε_r présente un maximum à la température Tm, indiquant une transition de phase ferro-paraélectrique. La température du maximum de ε_r est la même pour toutes les fréquences mettant en évidence l'absence de dispersion.

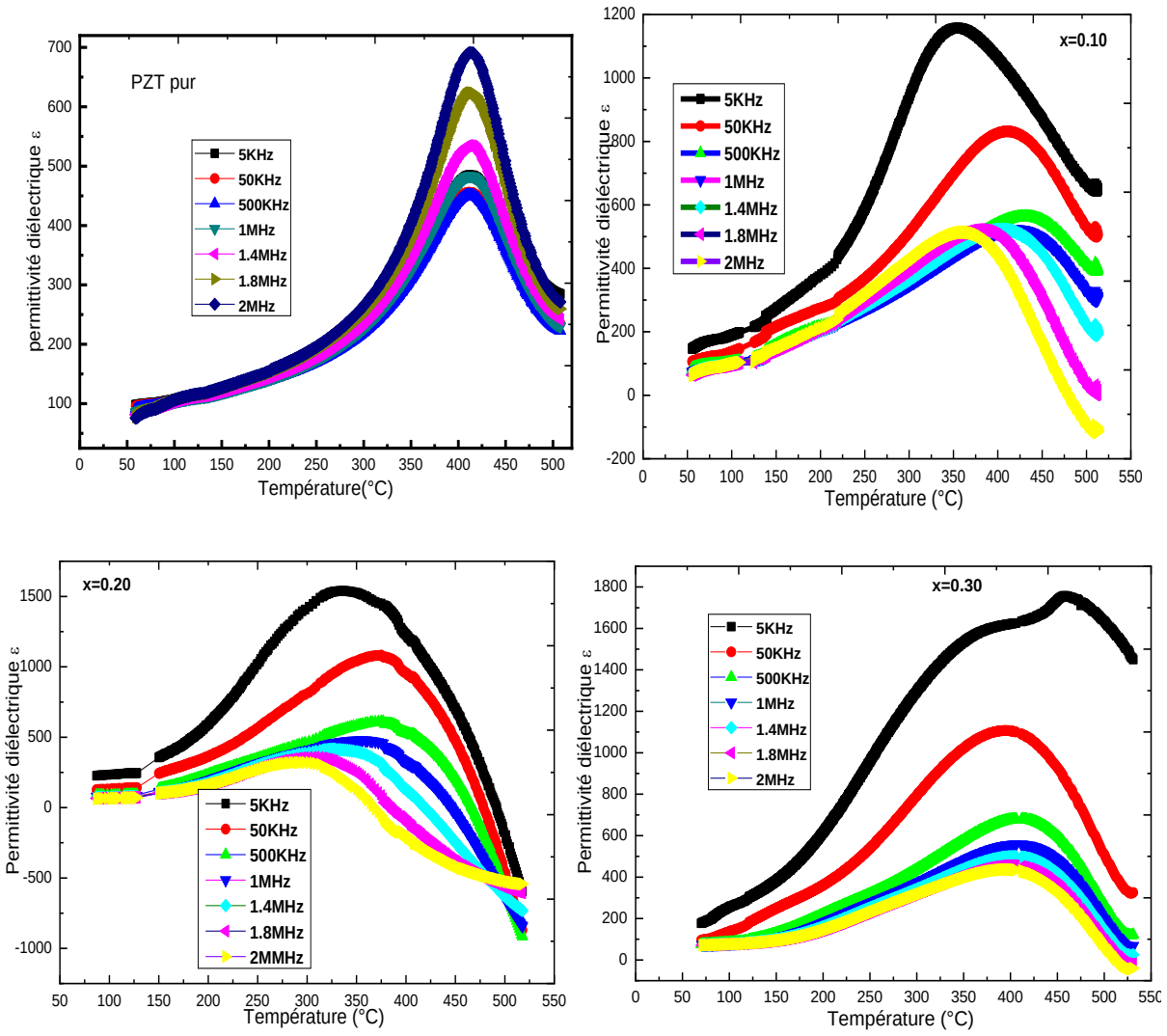
Pour x≠0, les courbes de la constante diélectrique montrent un pic plus large vers 350°C (pour f=5KHz), la position de ce pic se déplace avec la température mettant en évidence un comportement de type relaxeur. Le pic se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente jusqu'à 1MHz et vers les basses températures au-delà de cette fréquence. Ce comportement est associé à une résonnance diélectrique observé dans tous les échantillons, et qui est bien marqué pour x=0.4 et 0.5.

D'un autre côté, la figure III.34 et le tableau 35 montrent qu'avec l'augmentation du taux de CFO, les valeurs de ε_{max} augmentent dans les composites jusqu'à la composition correspondant à x=0.3 puis diminue.

A la fréquence 5KHz, le composite 0.7CFO-0.3PZT (x=0.3) présente une deuxième anomalie à 454°C.Cette anomalie est, d'après Jung H et al, liée à une libération rapide de

l'aimantation latente immédiatement sous la température de transition magnétique[184]. Le déclin de l'aimantation induit un changement de la permittivité diélectrique, et donc reflète la présence d'un couplage ME dans le composite (1-x)PZT-xCFO.

Nous remarquons aussi que le pic diélectrique s'élargit. Cet élargissement du pic est dû à l'hétérogénéité microscopique des composites, c'est-à-dire à la présence de deux ordres ferroïque [189].



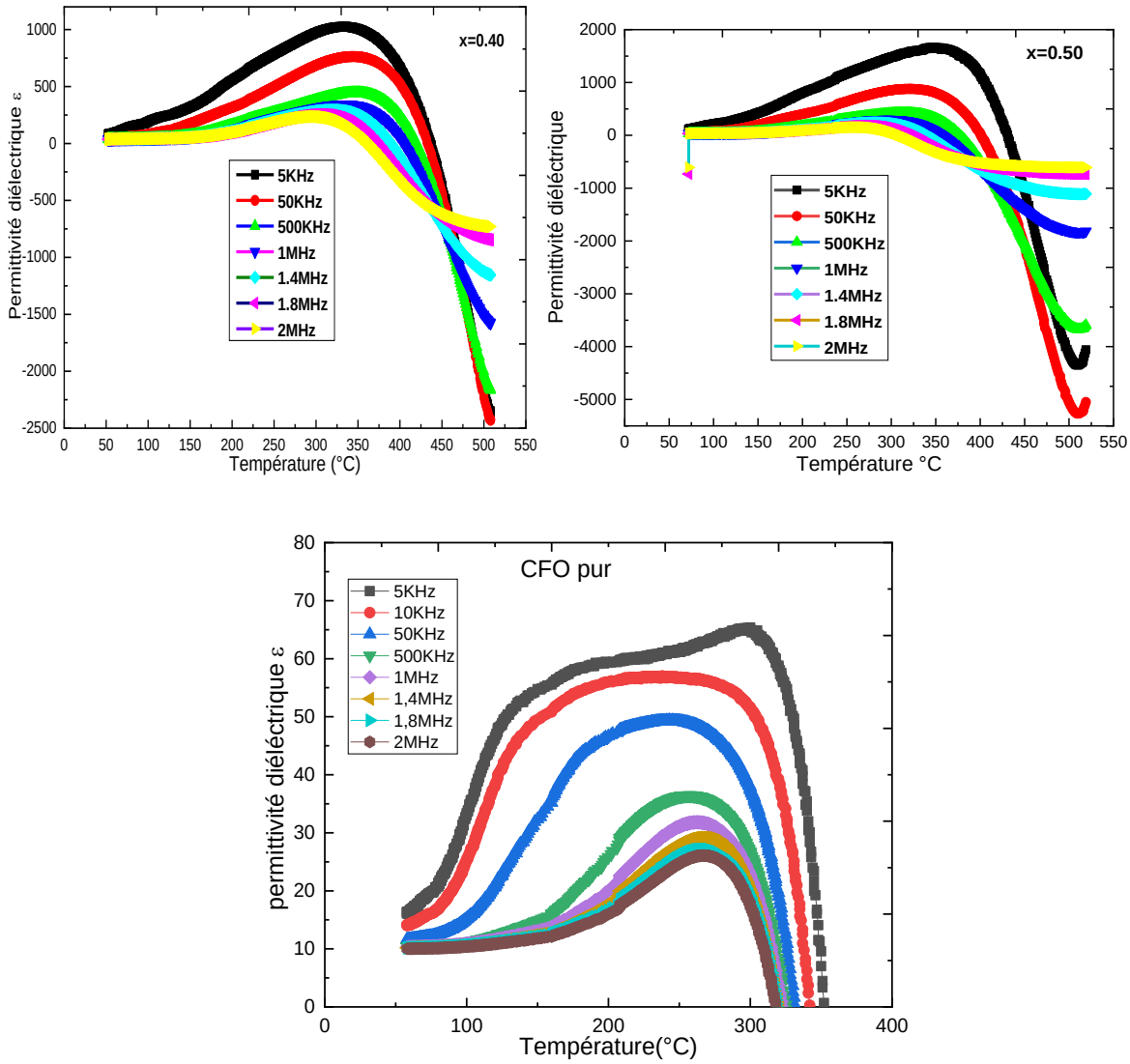


Figure III. 34 :Variation de ε_r avec la fréquence de (1-x)PZT-xCFO frittés à 900°C pendant 4h.

Tableau 35.Valeurs de Tm et εrmax des composites (1-x) PZT-x CFO (mélange avant calcination) à différentes fréquences

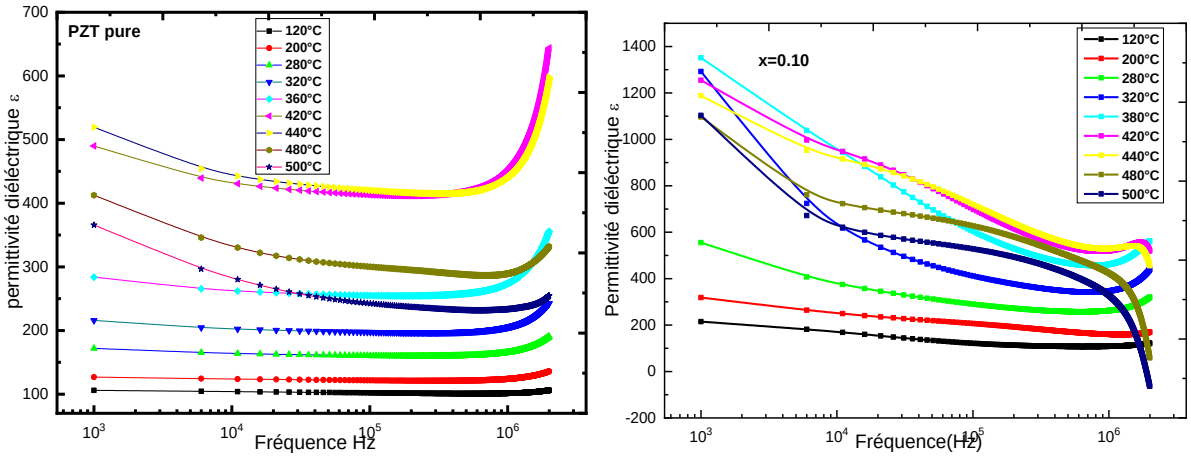
Fréquence x	5KHz		50KHz		1MHz		2MHz	
	Tm(°C)	ε_r (Tc)	Tm(°C)	ε_r(Tm)	Tm(°C)	ε_r(Tm)	Tm(°C)	ε_r(Tm)
x=0.00	410	485	410	456	410	483	410	690
x=0.10	349	1160	403	840	414	530	357	522
x=0.20	322	1570	370	1117	339	503	280	359
x=0.30	356	1620	388	1134	391	572	380	461
x=0.40	322	1051	331	811	323	375	279	286
x=0.50	336	1732	304	974	277	378	249	253
x=1.00	299	65	243	49	260	31	264	26

II.3.2. Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

La figure III.35 montre la variation de la constante diélectrique (ε) des composites (1-x)CFO-xPZT frittés à 900 °C pendant 4 h en fonction de la fréquence à différentes températures.

Nous remarquons que pour la majeure partie des courbes, la valeur de la constante diélectrique diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence montrant une dispersion dans la région des basses fréquences et atteint une saturation dans la région des hautes fréquences ce qui est un comportement de diélectrique normal. La diminution rapide de la constante diélectrique avec l'augmentation de la fréquence peut être attribuée au processus de relaxation dipolaire[190]. Cette dispersion est aussi due à une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagnert, en accord avec la théorie phénoménologique de Koop [168]. Selon cette théorie, un milieu diélectrique typique est constitué de grains conducteurs séparés par des joints de grains résistifs.

Pour tous les échantillons, la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 440°C. Au-delà de cette température elle diminue (augmentation d'énergie de libération des charges $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+e^-$). Nous remarquons également que la constante diélectrique des composites augmente avec l'augmentation de la teneur en CFO, ce qui peut être dû à l'augmentation de la quantité de charges d'espace fournies par le CFO à l'interface des deux phases, donnant ainsi une valeur plus élevée de la constante diélectrique aux basses fréquences. Aussi, avec l'augmentation de la teneur en CFO, le ratio de phase PZT diminue, ce qui réduit la valeur de la constante diélectrique aux hautes fréquences.



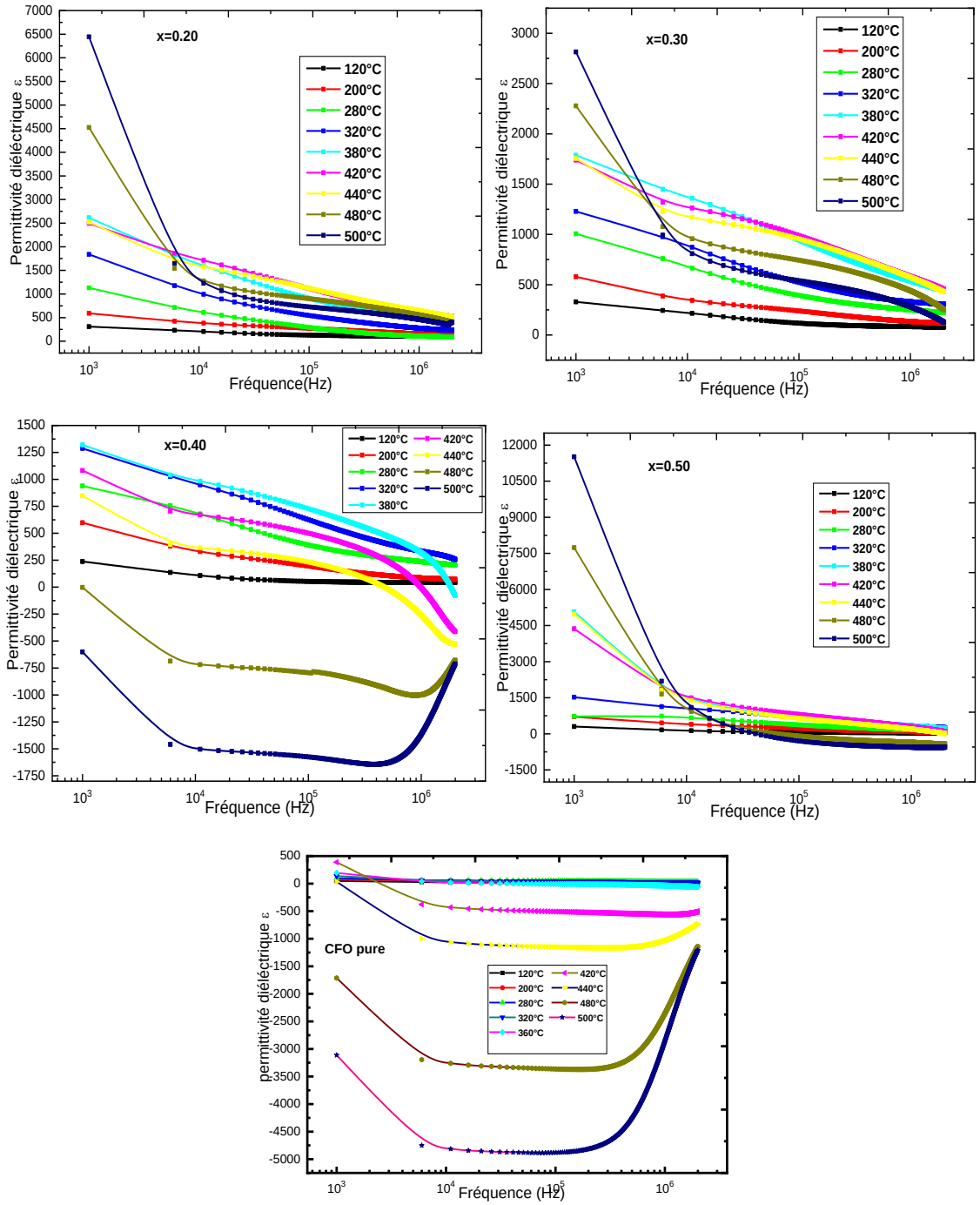
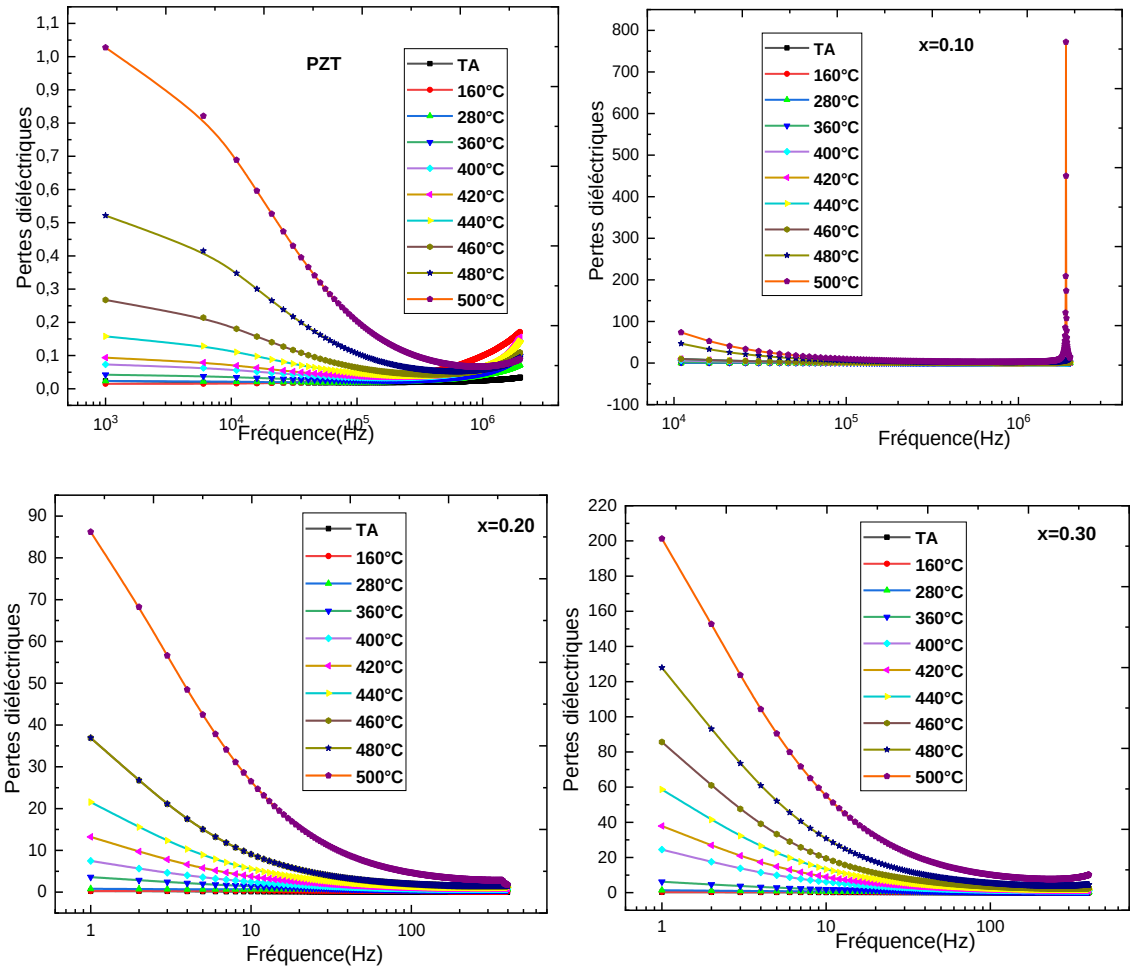


Figure III. 35 :Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence dans la gamme de température 120 à 500°C.

II.3.3. Etude des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La variation des pertes diélectriques (tan(δ)) en fonction de la fréquence est illustrée dans la figure III.36. Pour x=0.00, 0.20 et 0.30, La variation des pertes diélectriques est similaire à la variation de la constante diélectrique. Aux basses fréquences, la valeur des pertes diélectriques tan δ est plus élevée et elle diminue avec l'augmentation de la fréquence. À des

fréquences plus élevées, les pertes diminuent avec l'augmentation de la fréquence et deviennent constante. Dans ce domaine de fréquences, seuls les dipôles contribuent à la polarisation [39]. Cette stabilité de la constante diélectrique est justifiée par le fait que les porteurs de charge d'espace ne peuvent pas suivre le champ, et leurs directions est décalée par rapport au changement de direction du champ. Pour les autres valeurs de concentration de CFO (x=0.10, 0.40, 0.50 et 1.00), les pertes tan(δ) montrent des pics très intense qui se déplace vers les basses fréquences lorsque la température augmente. Ces pics correspondent aux résonnances (piézo-mécaniques) de la constante diélectrique. L'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la teneur en CFO, ce qui suggère que les pics peuvent aussi être associes aux charges dans les composites ; comme le montre le cas du CFO pour lequel les pertes présentent un pic très intense à des fréquences très basses.



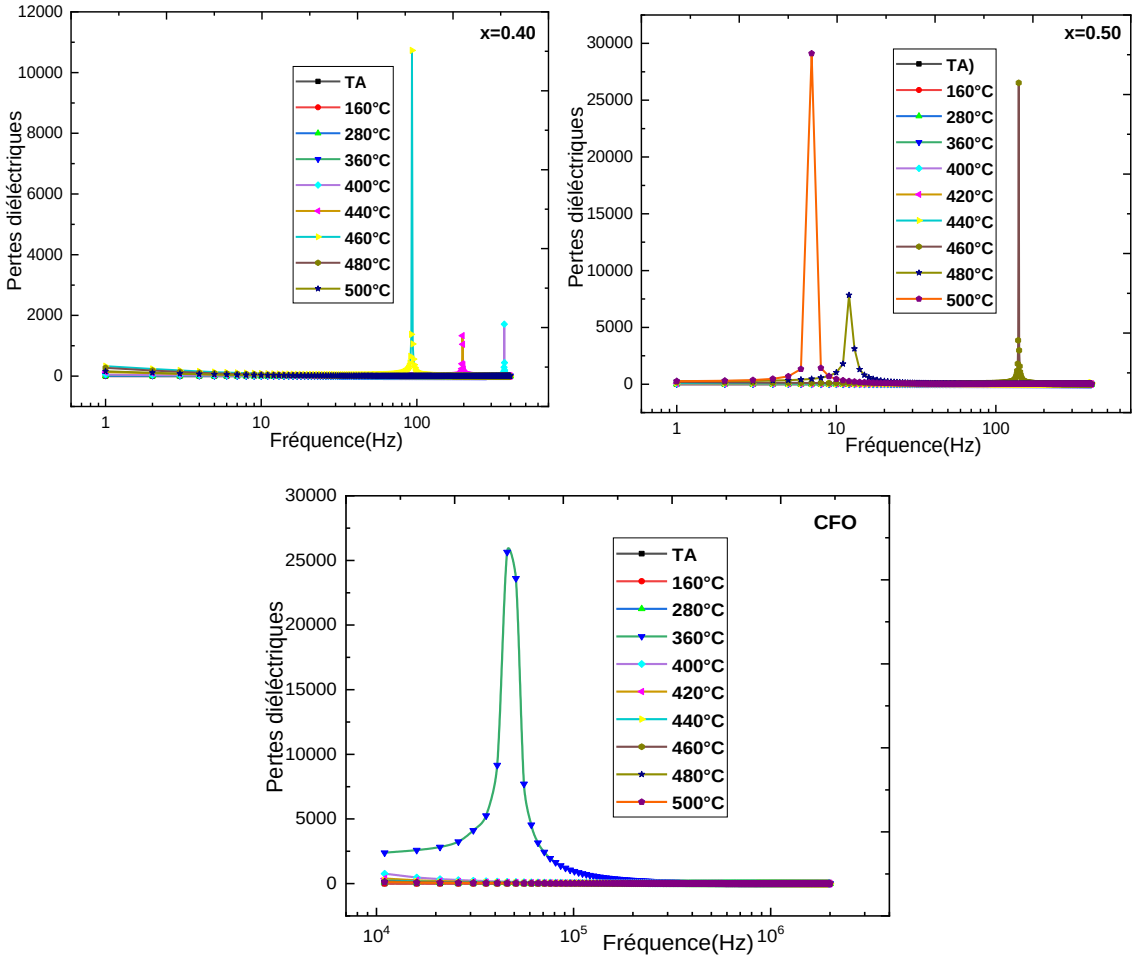


Figure III. 36 :Dépendance en fréquence des pertes diélectriques de (1-x)PZT-xCFO à différentes températures

II.4 . Propriétés électriques des céramiques (1-x)PZT-xCFO

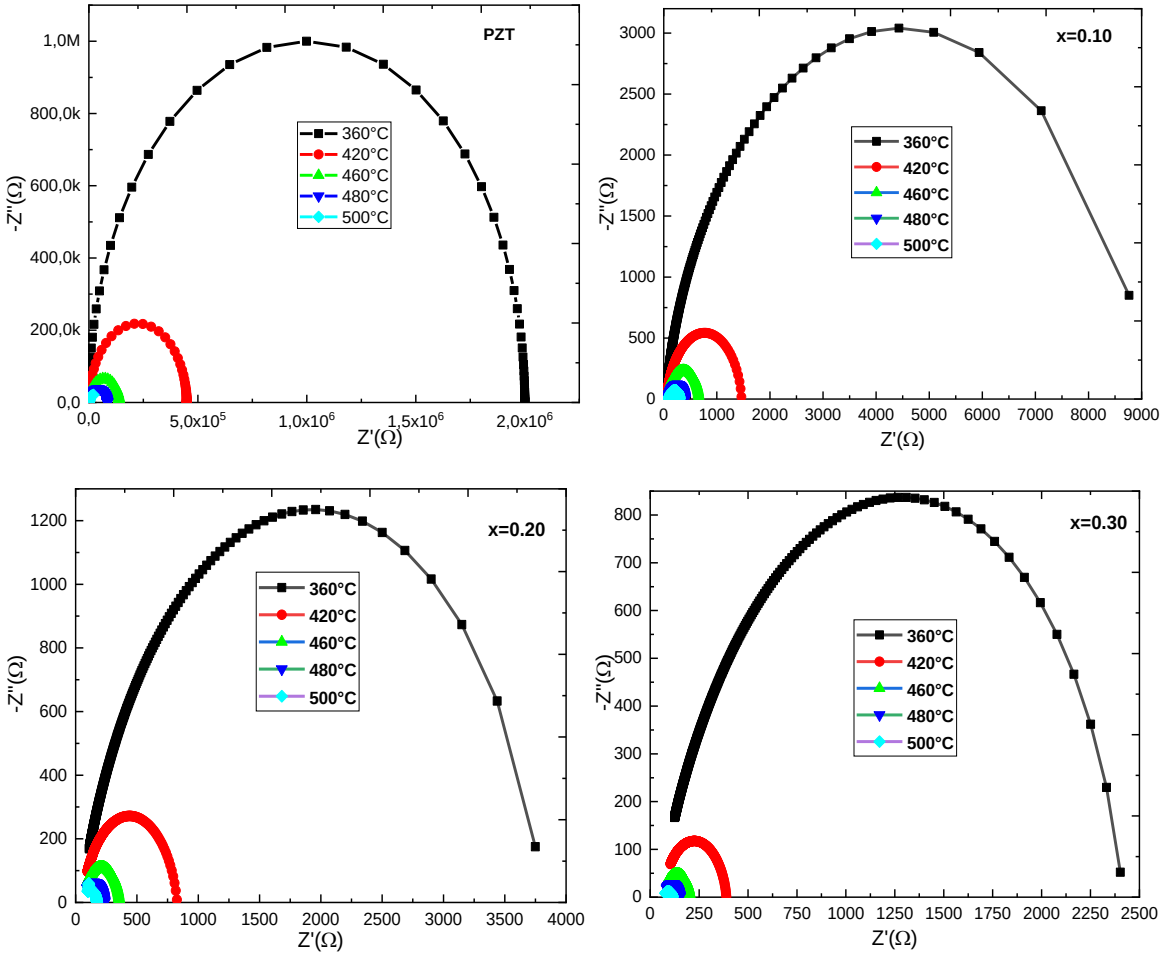
II.4.1. Spectroscopie d'impédance complexe

Pour comprendre le comportement de ces deux ordre ferroiques compétitifs dans le composite (1-x) PZT-xCFO, une spectroscopie d'impédance en fonction de la température est effectuée. La figure III.37 montre les courbes d'impédance complexe (graphes de Néquist) entre les composantes réelle et imaginaire de l'impédance à différentes températures dans la gamme de fréquences 50Hz-2MHz pour les échantillons (1-x) PZT-xCFO. Les spectres montrent un changement clair dans les impédances des composites.

Pour toutes les céramiques, le spectre d'impédance est caractérisé par des arcs semi-circulaires simples, dont le tracé change avec la composition, indiquant une modification de la résistance lorsque le taux CFO augmente. La présence des arcs semi circulaires est due aux propriétés du volume (grains et joints des grains) des composites. Les rayons des arcs diminuent

avec l'augmentation de la température et se déplacent vers les valeurs de Z′ faibles, ce qui indique la présence d'un mécanisme de conduction activé thermiquement dans ce système, qui est caractéristique des semi-conducteurs. Pour les composites et dans toute la gamme de températures, le centre des demi-cercles se trouve en dessous de l'axe réel, ce qui suggère une réponse non Debye.

Nous remarquons aussi que les rayons des semi-cercles (ou l'intersection des arcs avec l'axe réel) diminuent lorsque la température augmente, ainsi les résistances électriques dues aux grains et aux joints des grains diminuent avec l'augmentation de la température ce qui peut être interprété par une augmentation de la conductivité électrique du matériau avec la température, qui est un comportement typique des semi-conducteurs.



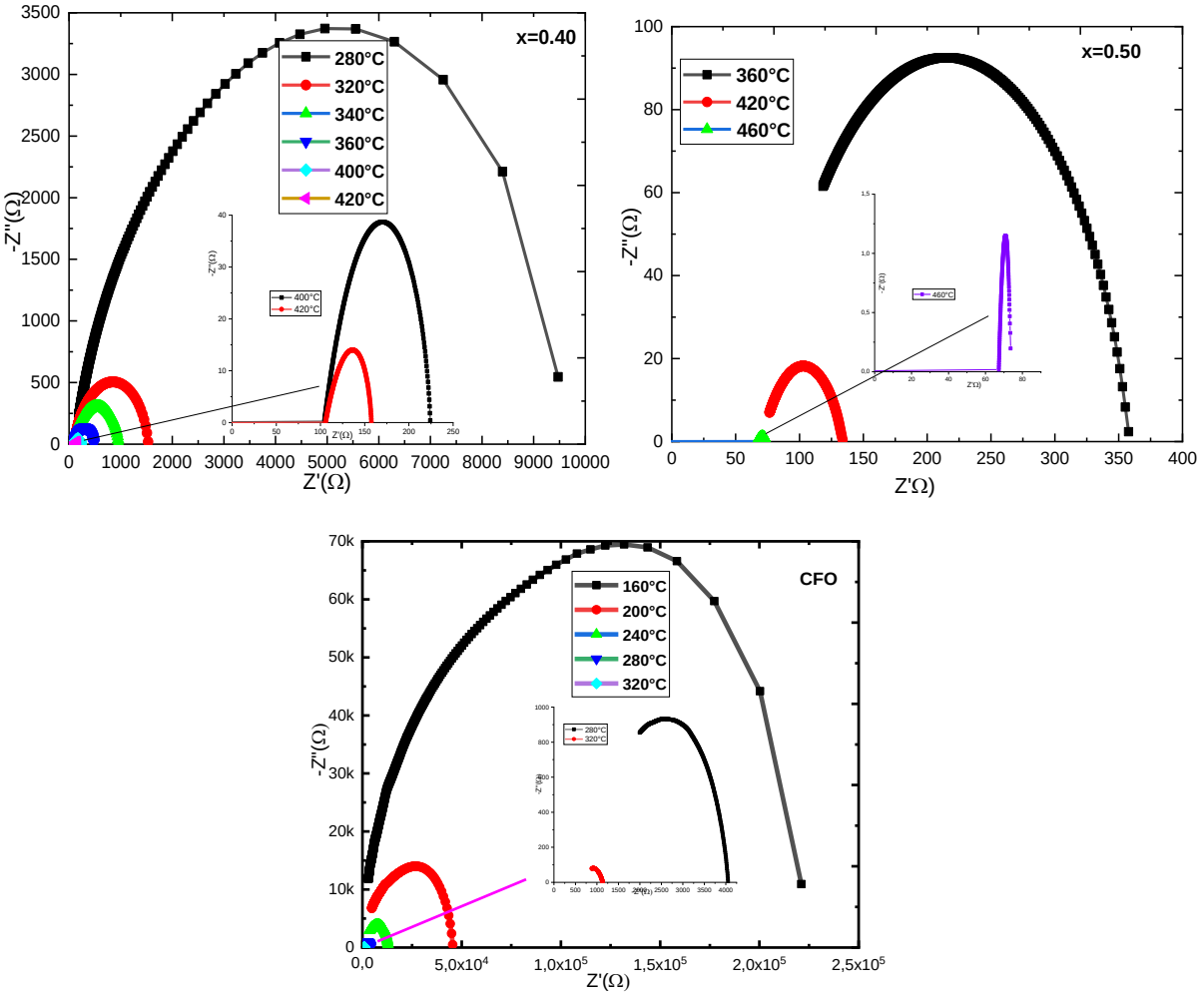


Figure III. 37 :Tracé des spectres d'impédance complexe Z' en fonction de Z'' à différentes températures des échantillons de (1-x)PZT-xCFO frittés à 900°C/4h

Les courbes Cole Cole pour le composé 0.5CFO-0.5PZT (mélangé avant calcination) à différentes températures sont montrés dans la figure III.38. Les courbes sont ajustées en utilisant le circuit décrit sur cette figure. Ces résultats montrent un seul arc semi-circulaire pour les températures (T_{amb},80°C et 320°C), ce qui est dû à la contribution de l'effet de joint de grain. Alors que pour la température 200°C, nous observons le début d'apparition d'un deuxième arc circulaire correspond au joint du grain. Les rayons des échantillons diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui indique un comportement des matériaux au coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR). Les paramètres ajustés (les résistances et les capacités) sont représentés dans le tableau 36. Ces paramètres sont fortement dépendus de la température.

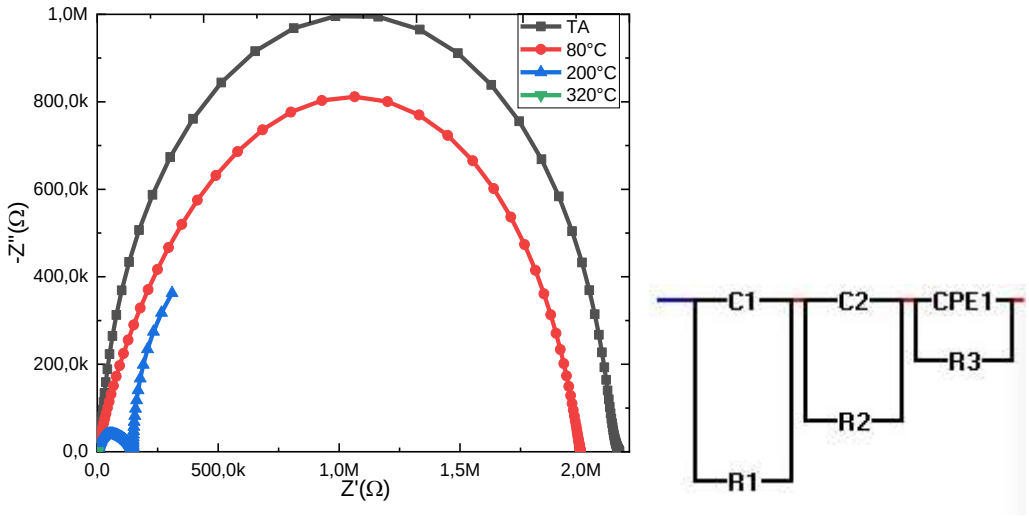


Figure III. 38 :Diagramme Niquist pour le composite 0.5PZT-0.5CFO pour différentes températures

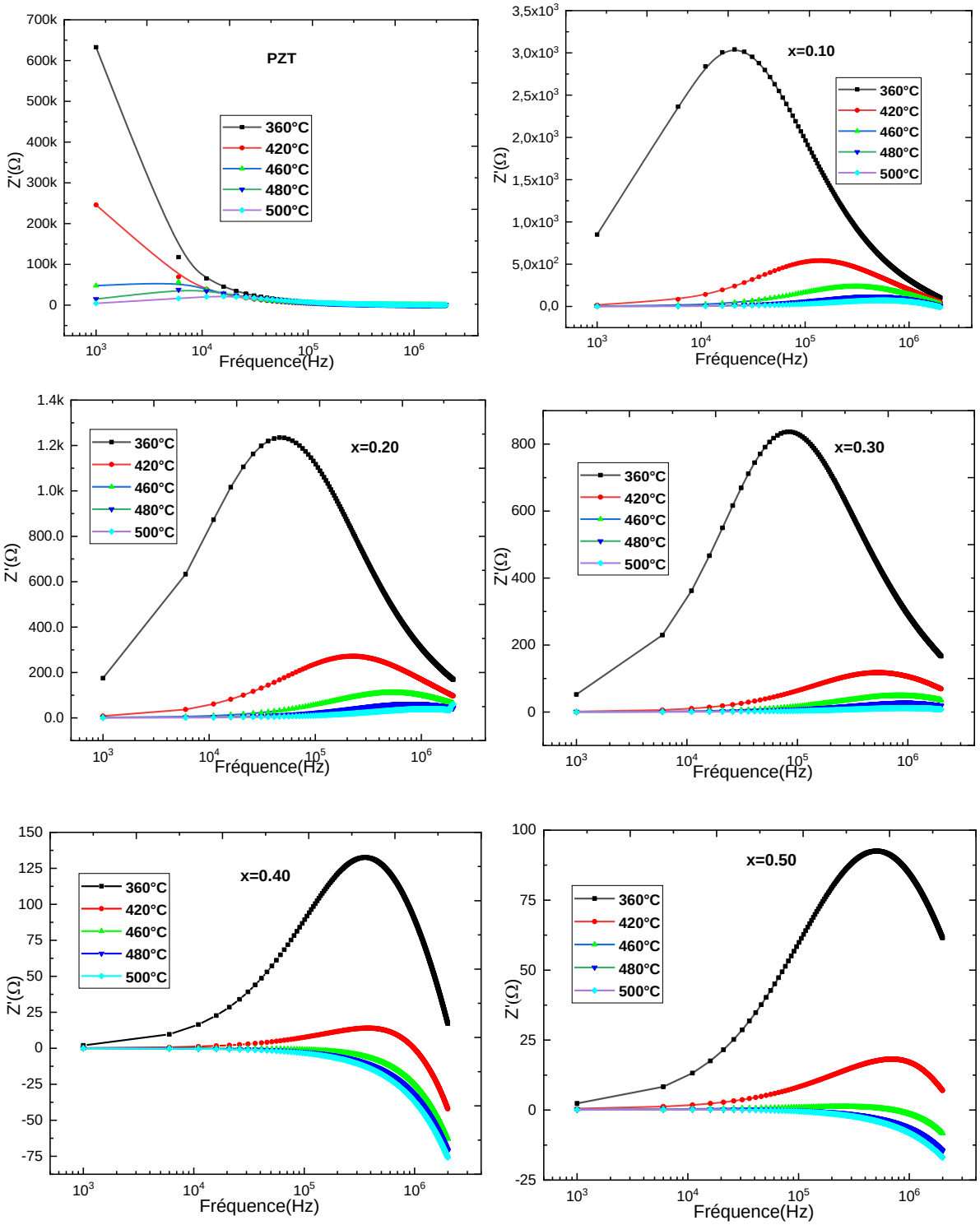
Tableau 36.valeurs estimées des paramètres du circuit équivalent pour la céramique 0.5PZT-0.5CFO (avant calcination)

Température	R1×10^5(Ω)	R2×10^5(Ω)	R3×10^5(Ω)	C1(nF)	C2(nF)	CPE1(nF)
TA	9.9	10	1.60	16	26	20
80°C	10	0.10	9.98	43	14	2.33
200°C	4.034	9.78	1.08	1.068	71	61
320°C	5.6	1.11	0.15	5	8	70

II.4.2. Variation de la partie réelle de Z′ en fonction de la fréquence

La courbe de variation de la partie réelle Z′ de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composés (1-x)PZT-xCFO est donnée dans la figure III.39.A partir de cette figure, nous remarquons que la valeur de Z′ augmente avec la fréquence et atteint un pic maximal qui s'élargit et se déplace vers les fréquences élevées avec l'augmentation de la température, est disparaît finalement au-delà de 460°C (devient très large). Ce pic de relaxation correspond à la valeur maximale de Z′ et dépend de la teneur en CFO. L'élargissement des pics augmente avec l'augmentation de la teneur en CFO dans les composites. Cela révèle la présence de relaxation dans le matériau, causée par des charges immobiles aux basses températures. Par ailleurs, nous notons que les valeurs de Z′ diminuent légèrement lorsque la température augmente, ce qui indique une faible dépendance de la conductivité électrique à la température.

Nous observons aussi que l'impédance Z′ diminue de manière substantielle en augmentant de la teneur en CFO dans le matériau (1-x)PZT-xCFO.



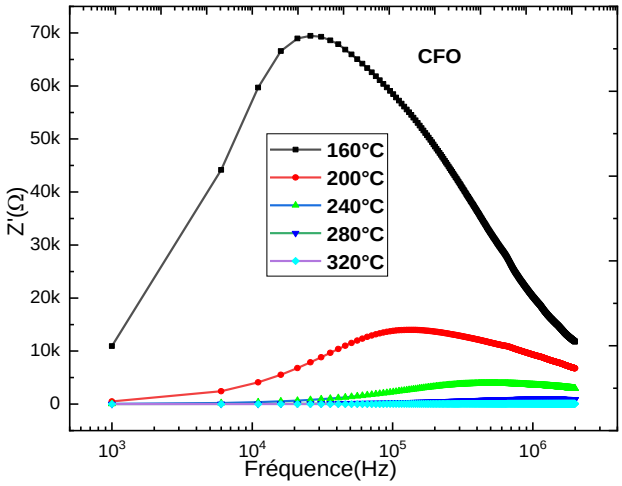
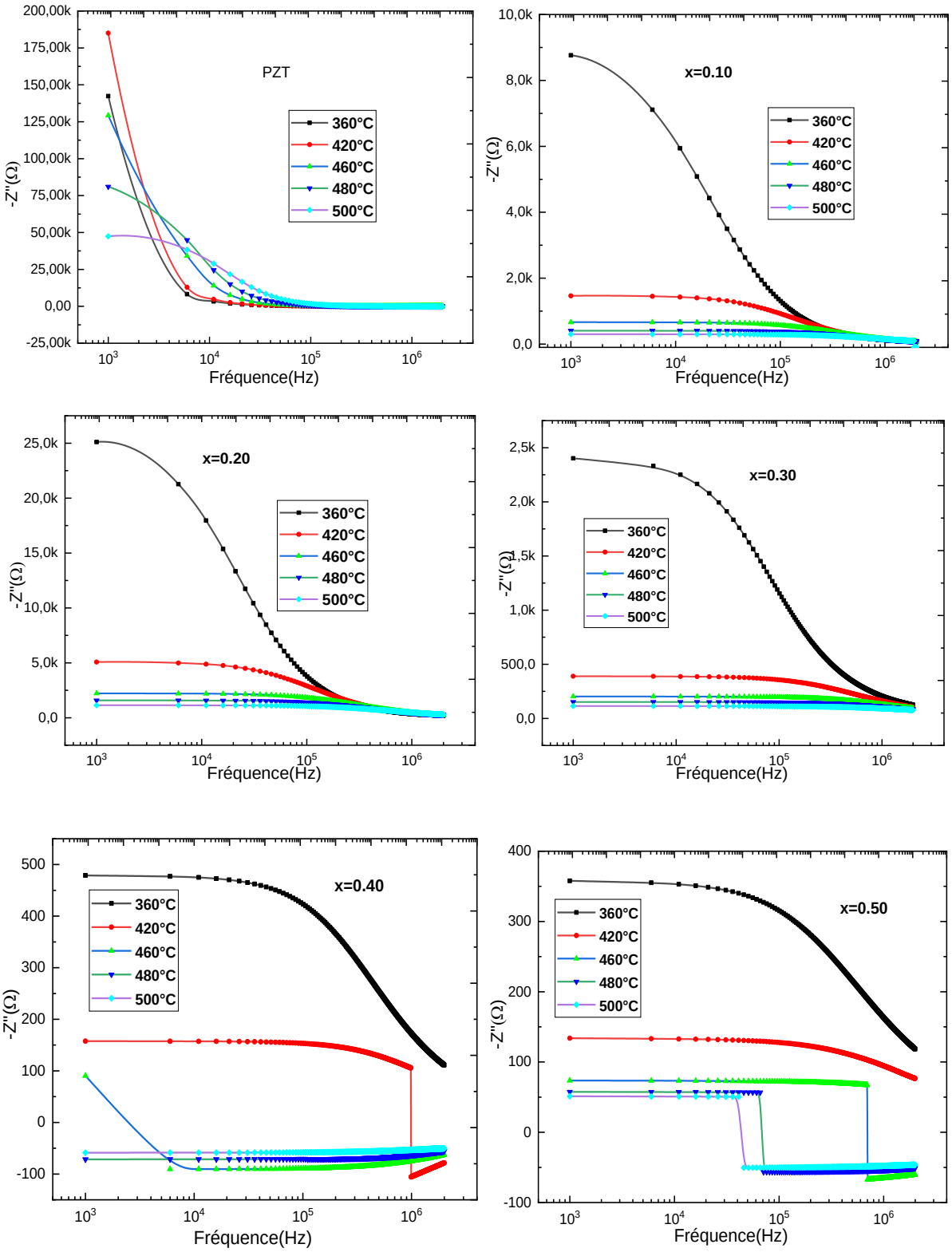


Figure III. 39 :Variation de la partie réelle Z′ des céramiques (1-x)PZT-xCFO en fonction de la fréquence à différentes températures

II.4.3. Variation de la partie imaginaire Z″ avec la fréquence

La figure III.40 montre la dépendance en fréquence et en température de la partie imaginaire de l'impédance. Les courbes montrent que Z″ diminue avec l'augmentation de la fréquence dans tous les matériaux jusqu'à une valeur limite et devient presque indépendant de la fréquence, ce qui est dû à une éventuelle libération de la charge d'espace. La diminution de Z″ indique une augmentation de la conductivité des matériaux. Aux basses fréquences, la valeur de Z″ est très grande dans les composés CFO et PZT. Pour les composites (1-x)PZT-xCFO (x≠0 et x≠1), la valeur de Z″ aux basses fréquences diminue avec l'augmentation de la teneur en CFO (parlant de x=0.00), cela serait dû à la libération de charge due la présence du Fe dans CFO, (Fe^{2+} → Fe^{3+} +e).

Pa ailleurs, La diminution de la valeur de Z″ avec l'augmentation de la température indique le comportement NTCR des matériaux[113].


PZT
x=0.10
x=0.20
x=0.30
x=0.40
x=0.50
360°C
420°C
460°C
480°C
500°C
-Z''(Ω)
Fréquence(Hz)

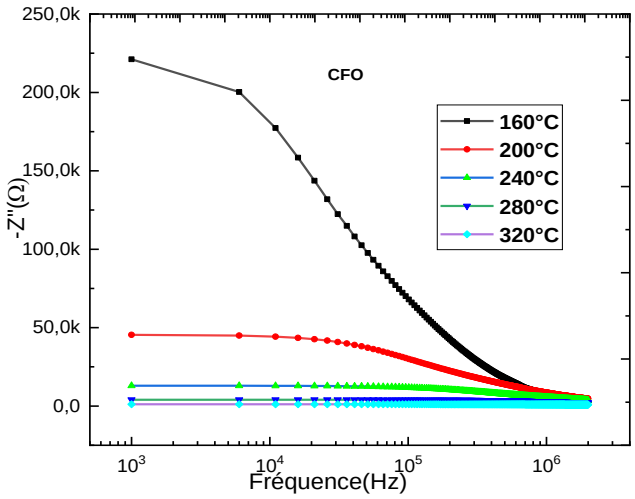
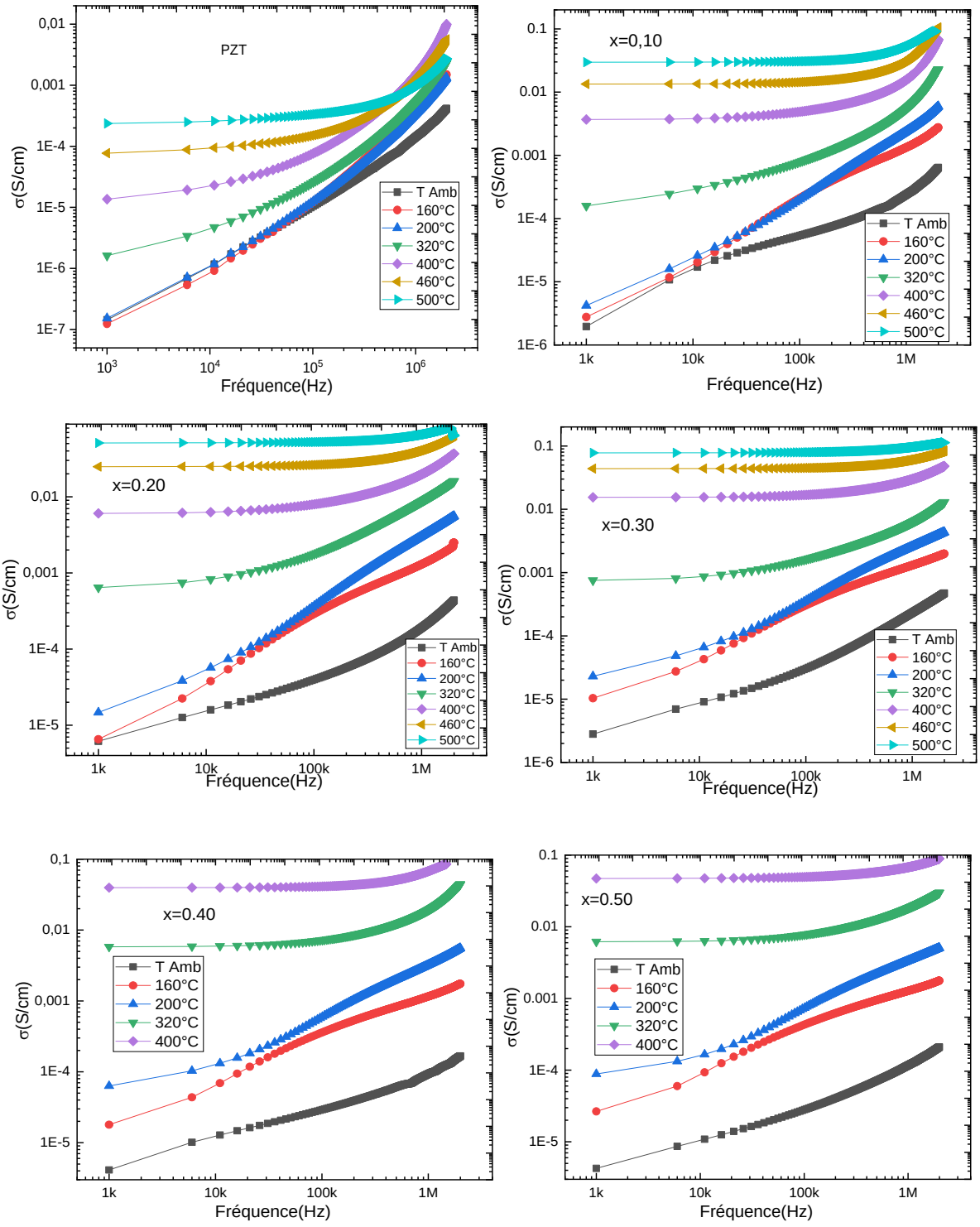


Figure III. 40 :Dépendance de la partie imaginaire Z″ de l'impédance en fréquence de (1-x)PZT-xCFO

II.4.4. Etude de la conductivité électrique en fonction de la fréquence

Les figures III.41 montrent la variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des céramiques (1-x)PZT-xCFO à différentes températures. Nous observons que la conductivité augmente avec l'augmentation de la fréquence. Cette variation de la conductivité σ_{AC} (σ_{ω}) indique que la conduction se produit par des sauts de porteurs de charge entre des états localisés.

Nous observons également que lorsque la température augmente, la pente (courbe horizontale) de la courbe linéaire de la conductivité en fonction de la fréquence diminue et tend vers la région stable. Les tracés de conductivité σ_{AC} (σ_{ω}) montrent une dispersion avec la fréquence. Cette dispersion est conforme à la loi de puissance de Jonscher. Nous avons calculé les valeurs de l'exposant n à différentes températures des différentes composites étudiés et elles sont données dans le tableau 37. Nous remarquons que la valeur de n diminue lorsque le taux de CFO augmente pour toutes les températures, ce qui indique que le mécanisme de saut de polarons importants contribue au processus de conduction [149].


PZT
x=0,10
x=0.20
x=0.30
x=0.40
x=0.50
σ(S/cm)
Fréquence(Hz)
T Amb
160°C
200°C
320°C
400°C
460°C
500°C

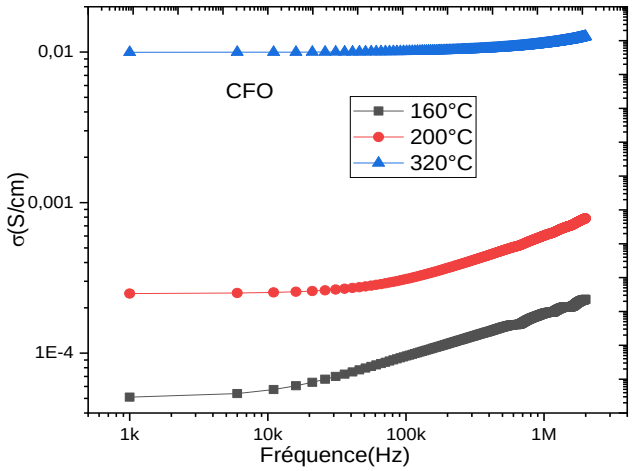


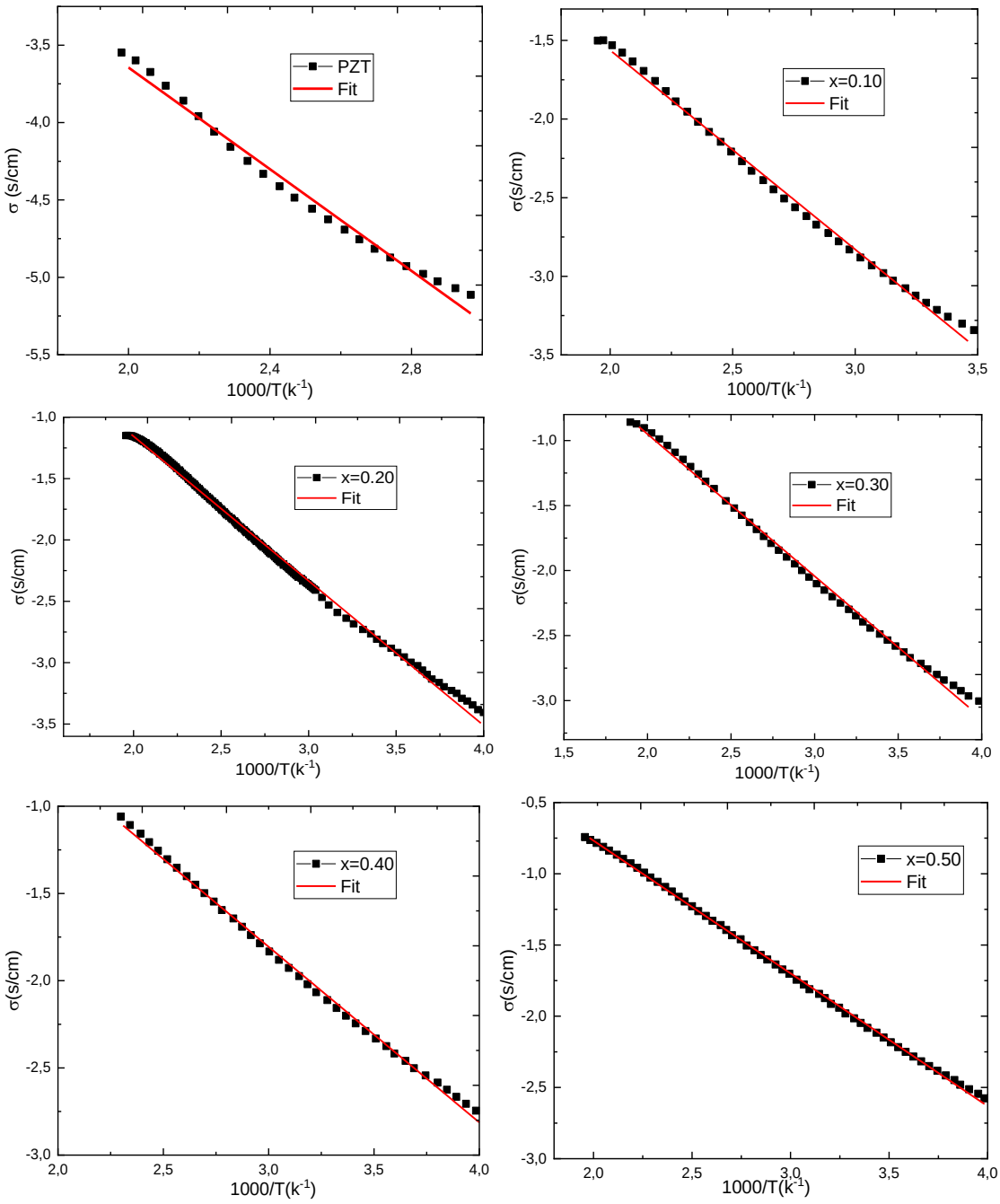
Figure III. 41 :Evolution de σ en fonction de la fréquence pour les composites (1-x)PZT-xCFO.

Tableau 37.Les valeurs de l'exposant n pour différentes températures des composites (1-x)PZT-xCFO

	Température		
X	**160°C**	**200°C**	**320°C**
x=0.00	1.01	1.44	1.32
x=0.10	0.85	1.06	0.93
x=0.20	0.70	0.88	0.64
x=0.30	0.65	0.80	0.59
x=0.40	0.55	0.71	0.47
x=0.50	0.49	0.63	0.37
x=1.00	0.26	0.26	0.06

II.4.5. Energie d'activation des céramiques (1-x)PZT-xCFO

La variation de la conductivité avec la température est montrée dans la figure III.42. L'évolution de la conductivité suit la loi de Arrhenius. En fait, sur une large gamme de température, la conductivité électrique présente une relation linéaire avec $10^3/T$ et la ligne ajustée avec les données expérimentales. Le comportement électrique observé peut être attribué à l'augmentation de la mobilité de dérivation activée thermiquement des porteurs de charge selon le mécanisme de conduction par saut.


PZT
Fit
σ (s/cm)
1000/T(k-1)
x=0.10
Fit
σ(s/cm)
1000/T(k-1)
x=0.20
Fit
σ(s/cm)
1000/T(k-1)
x=0.30
Fit
σ(s/cm)
1000/T(k-1)
x=0.40
Fit
σ(s/cm)
1000/T(k-1)
x=0.50
Fit
σ(s/cm)
1000/T(k-1)

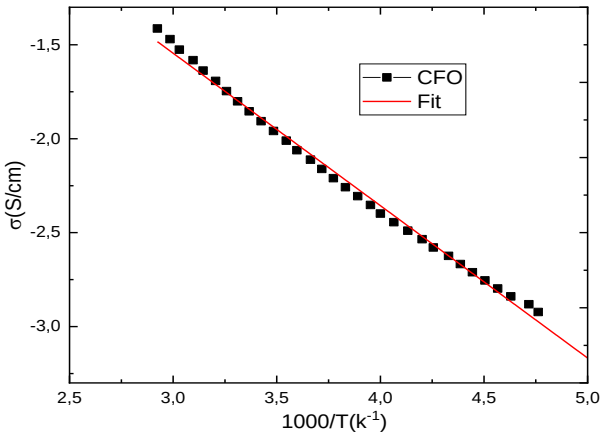


Figure III. 42 :Énergie d'activation (Ea) des céramiques (1-x)PZT-xCFO obtenue par ajustement à l'équation d'Arrhenius.

La figure III.43 et le tableau 38 présente l'énergie d'activation à la fréquence 1 MHz. On remarque que l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation du taux de CFO. Il est connu que les sauts d'électrons entre les ions $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ et les sauts de trous entre les ions $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$ dans les sites octaédriques sont responsables de la conduction électrique et de la polarisation diélectrique dans la ferrite de cobalt[180]. L'énergie d'activation associée à ce processus varie de 0.16 à 0.32 eV pour tous les composites. Cette énergie d'activation correspond à l'énergie d'activation de la contribution électronique calculée pour les matériaux multiferroïques. La diminution de Ea avec l'augmentation du pourcentage de CFO implique une augmentation de la mobilité des charges spatiales. Autrement, les faibles valeurs de Ea sont attribuées aux sauts de vacance d'oxygène doublement ionisé au niveau des joints de grains[191].

Tableau 38 :Variation de l'énergie d'activation (Ea) pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO à 1MHz

Valeurs de x	Energie d'activation(ev)
X=0.00	0.32
X=0.10	0.25
X=0.20	0.23
X=0.30	0.21
X=0.40	0.20
X=0.50	0.18
X=1.00	0.16

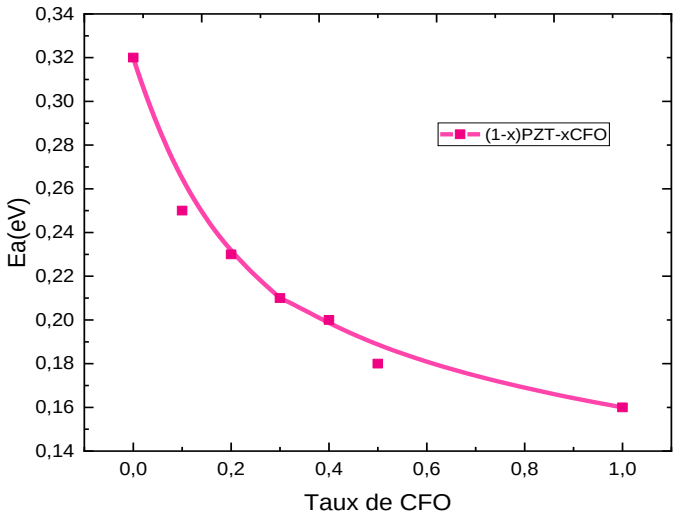
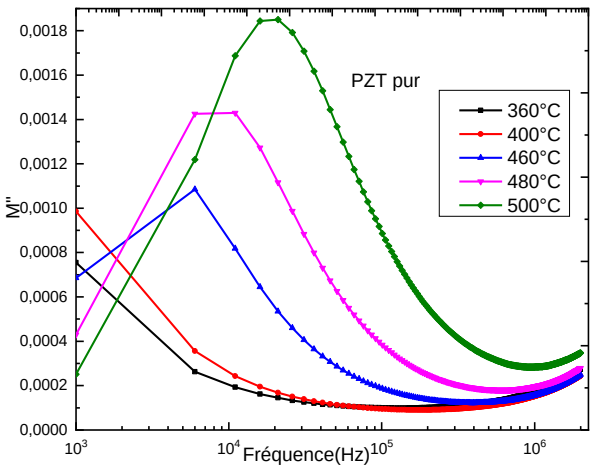
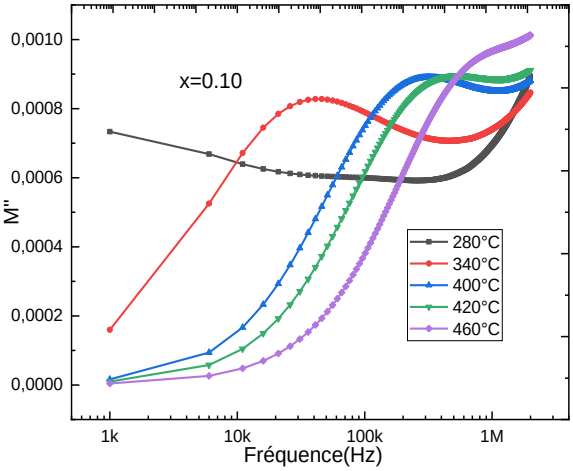


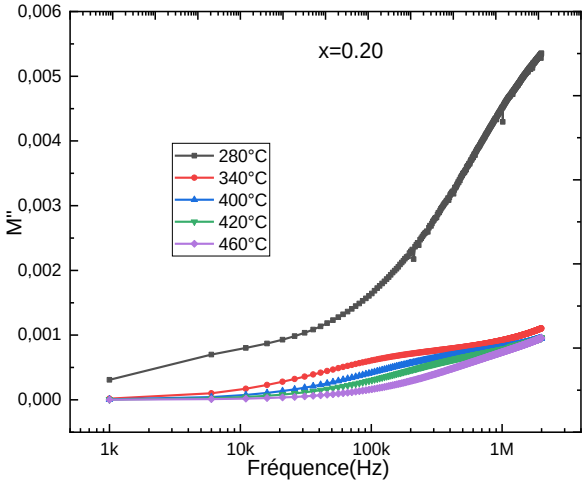
Figure III. 43 :Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de CFO pour les céramiques (1-x)PZT-xCFO

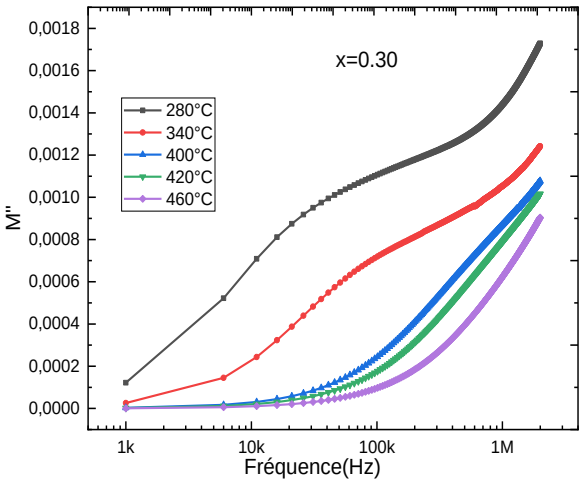
II.4.6. Étude du module électrique en fonction de la fréquence

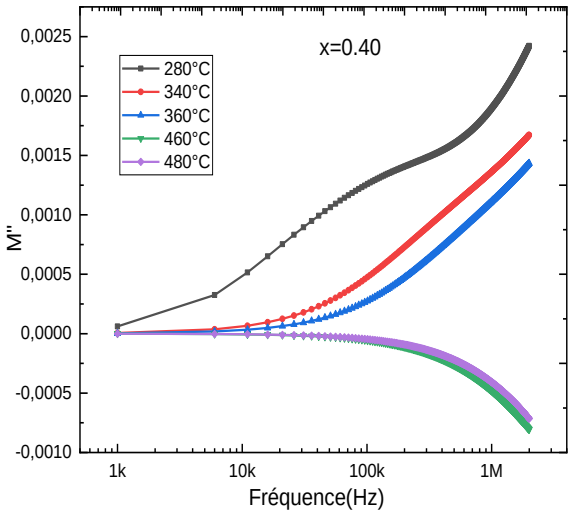
La figure III.44 montre les courbes de la partie imaginaire M″ en fonction de la fréquence. Pour le PZT et CFO purs, nous observons que le pic de relaxation est apparu à partir de la température 460°C alors qu'il est apparu à partir de 340°C pour x=0.10 et x=0.20 et à partir de 280°C pour x=0.30 et x=0.40. Ce pic est déplacé vers les hautes fréquences quand la température augmente, ce qui peut être dû au saut des ions[192]. Ce résultat prouve que la relaxation diélectrique dépend sensiblement de la température. Les porteurs de charge sont mobiles sur de longues distances à des fréquences inférieures à la fréquence de pic, alors qu'ils sont limités à des puits de potentiel et ne peuvent sauter que sur une courte distance aux fréquences supérieures à la fréquence de pic. Nous remarquons aussi que la valeur de M" s'approche de zéro aux basses fréquences, ce qui montre que la polarisation des électrodes est négligeable. Pour $0.20 \leq x \leq 0.50$, La dispersion monotone observée avec l'augmentation de la fréquence est peut-être due à la présence d'un phénomène de conduction et à la mobilité à courte distance des porteurs de charge. L'élargissement asymétrique du pic indique la propagation de la relaxation avec des constantes de temps différentes, ce qui suggère la présence d'un mécanisme de conduction de type non Debye dans le matériau [193].

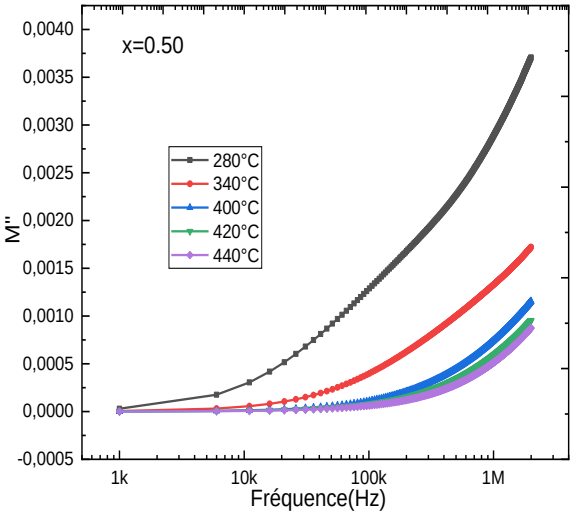

PZT pur
360°C
400°C
460°C
480°C
500°C
M''
Fréquence(Hz)


x=0.10
280°C
340°C
400°C
420°C
460°C
M''
Fréquence(Hz)


x=0.20
280°C
340°C
400°C
420°C
460°C
M''
Fréquence(Hz)


x=0.30
280°C
340°C
400°C
420°C
460°C
M''
Fréquence(Hz)


x=0.40
280°C
340°C
360°C
460°C
480°C
M''
Fréquence(Hz)


x=0.50
280°C
340°C
400°C
420°C
440°C
M''
Fréquence(Hz)

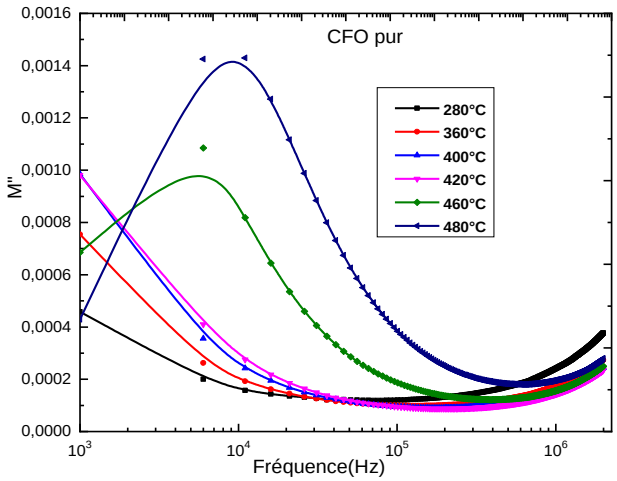


Figure III. 44 :Les courbes de la partie imaginaire M″ du module complexe en fonction de la fréquence à différentes températures des composites (1-x) PZT-x CFO

II.4.7. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre est la préparation des composites multiferroïques (1-x)PZT-xCFO. Les matériaux choisis pour l'étude sont $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ et $CoFe_2O_4$, comme phases ferroélectrique et ferromagnétique respectivement. Le PZT est préparé par la voie sol gel et le CFO par la méthode solide.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur les composites (1-x) PZT-xCFO, montrent que les poudres PZT cristallisent dans la phase pérovskite pure et dans la phase cubique pour le CFO avec la présence d'une phase secondaire due au Fe_2O_3. D'autre part, les intensités des pics associés à chaque phase (PZT et CFO) ont tendance à augmenter ou à diminuer en fonction de la proportion de la phase associée. La structure de ces composés a été aussi confirmée par le RAMAN pour le mélange avant calcination et par l'infrarouge pour le mélange après calcination.

Les images MEB ont montré des grains de formes irrégulières et de structures non uniformes ainsi qu'une diminution relative de la taille moyenne des grains avec l'augmentation du taux de CFO dans les composites (1-x)PZT-xCFO, dans la première méthode (après calcination). Dans le cas de mélange avant calcination, les micrographies MEB des céramiques montrent des grains sont homogènes et irréguliers et les tailles moyenne des grains présente un maximum à x=0.40.

L'étude des mesures diélectriques montre la diminution de la permittivité diélectrique lorsque le taux de CFO augmente et la valeur maximale de la constante diélectrique diminue. Cette étude indique le phénomène de relaxation dans le cas de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température. Lorsque la température de frittage augmente le phénomène de relaxation a été réduit d'où l'apparition d'un phénomène de résonance. De plus, la constante diélectrique maximale augmente lorsque la température de frittage augmente.

Les pertes diélectriques diminuent aux basses fréquences puis deviennent approximativement constante pour les hautes fréquences, elles présentent aussi des pics correspondant aux fréquences de résonance.

Les courbes de Cole Cole montrent une relaxation de type Debye pour le PZT pur et de type non Debye pour les composites (1-x) PZT-x CFO et un comportement NTCR. Dans le cas de la variation de Z en fonction de la fréquence, nous avons observé qu'avec l'augmentation de la température, les fréquences de relaxation se déplacent vers les hautes fréquences avec une diminution de la hauteur du pic maximal.

Le comportement de la conductivité électrique suit la loi de Jonscher et la valeur de l'exposant n diminue avec l'augmentation du taux de CFO

L'énergie d'activation pour les céramiques (1-x) PZT-x CFO montre un comportement linéaire décroissant avec l'augmentation de la température et les valeurs de l'énergie d'activation diminuent lorsque le taux de CFO augmente confirmant l'amélioration de la conductivité.

Chapitre IV. Préparation et caractérisation de céramiques (1-x) PZT-xBFO

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons les différentes propriétés des composites ME de formule (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ -x $BiFeO_3$ ((1-x)PZT-xBFO) avec (x=0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 et 1.00). Pour cette étude, la ferrite de Bismuth BFO est élaborée par la méthode hydrothermale et le PZT est synthétisé par la voie sol-gel. Une étude de la variation de la microstructure en fonction de la teneur en BFO est présentée et par la suite corrélée avec les propriétés diélectriques et électriques des composites.

Pour la préparation du BFO par la méthode hydrothermale, nous avons utilisé deux autoclaves : une autoclave complète avec contrôle de température, agitateur et mesure de la pression, et une autoclave classique, fabriquée au laboratoire.

Nous avons alors préparé le BFO dans les deux autoclaves et nous avons comparés les résultats obtenus à l'aide des deux autoclaves par la diffraction RX.

I. Comparaison des poudres de BFO obtenues par les autoclaves manuel et automatique

I.1. Préparation de BFO

Nous avons élaboré le matériau BFO par la voie hydrothermale à partir des oxydes Bi_2O_3 et Fe_2O_3 pris en quantités stœchiométriques selon la réaction suivante :

$$Bi_2O_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2BiFeO_3$$

Le diagramme de la figure IV.1 représente les différentes étapes de la synthèse du BFO par la voie hydrothermale. D'abords, les précurseurs sont broyés puis mélangés dans de l'eau distillée sous agitation à laquelle on ajoute, goute à goute, la base [NaOH (10M)] jusqu'aux PH= 12. Le mélange formé est ensuite partagé entre les deux autoclaves (manuel et automatique) afin de comparer les résultats. L'ensemble subit à un traitement thermique à 200°C pendant 24h. Dans l'autoclave manuel, le chauffage se fait dans un four alors que l'autoclave automatique le four y est intégré et est programmable. Après refroidissement des autoclaves, les précipités formés sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séché à l'étuve. Les produits obtenus sont caractérisés par la DRX.

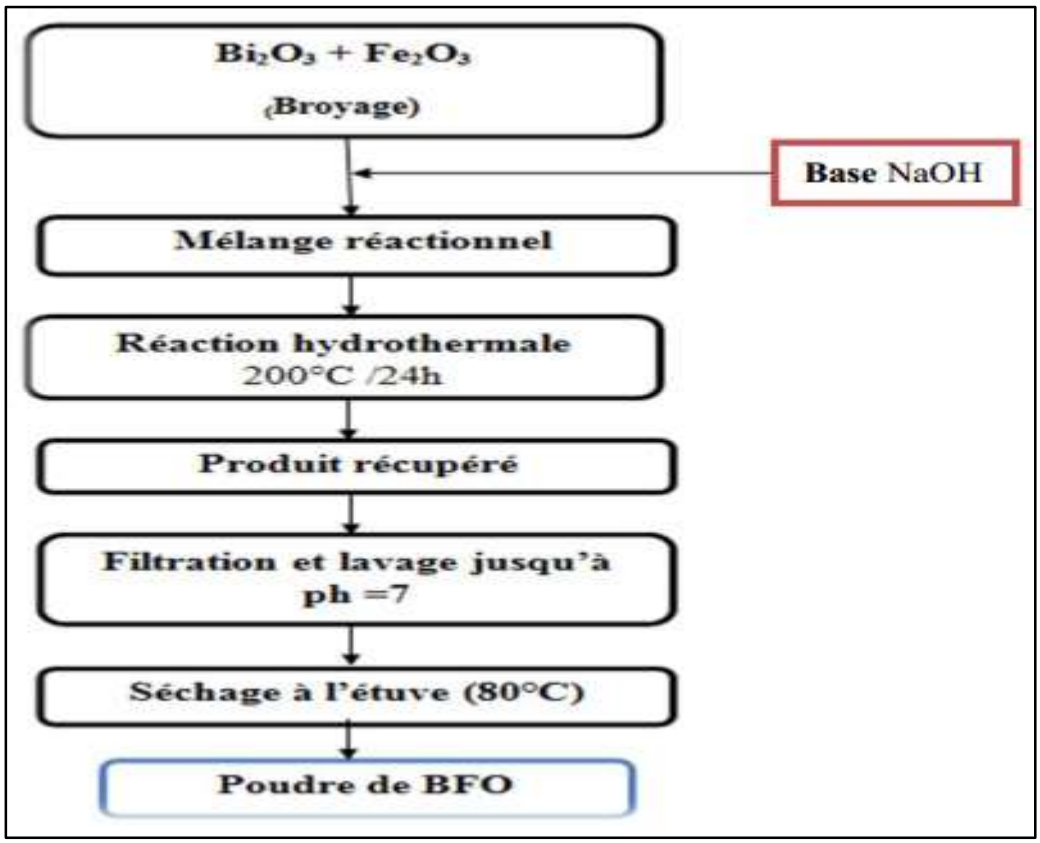


Figure IV. 1 :Procédé de synthèse par voie hydrothermale des poudres BFO

I.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les produits obtenus du BFO cru à partir des deux autoclaves sont caractérisés par la diffraction des rayons X, les diagrammes sont montrés sur la figure IV.2. Nous observons que les deux diffractogrammes sont quasiment identiques, comme s'ils étaient élaborés dans le même autoclave. L'analyse des spectres montre que le BFO obtenu n'est pas amorphe, mais ne cristallise pas dans la phase pérovskite souhaitée. En effet nous avons obtenus plusieurs phases secondaires telles que Bi_2O_3, $Bi_2Fe_2O_9$, $Bi_{25}FeO_{40}$ et Bi_2Fe4O_3 [194]–[197]qui sont apparues systématiquement en raison de la cinétique de la formation de phase. Pour remédier à ceci il fallait diminuer le temps et/ou la température de traitement. Dans la suite, nous préparons le BFO à une température de traitement hydrothermale à 200°C pendant 6h en utilisant les nitrates comme précurseurs de départ.

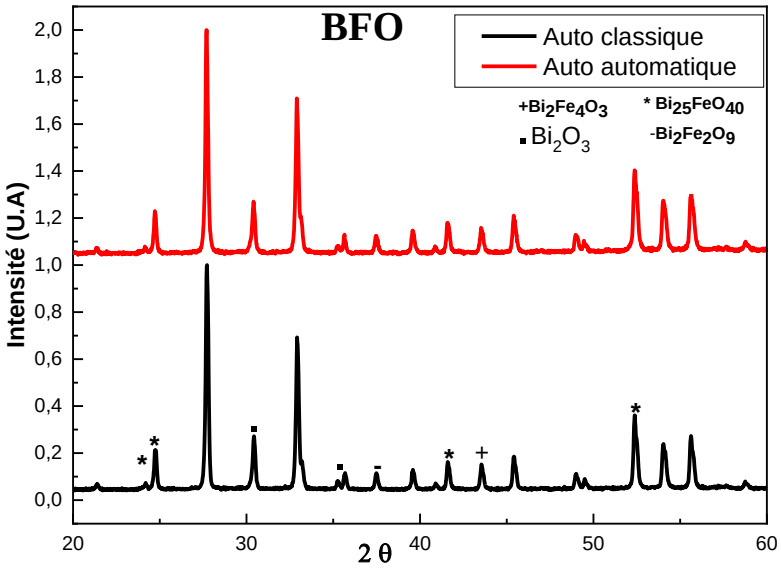


Figure IV. 2 :Spectres DRX des poudres BFO synthétisées à 200 °C pendant 24h

II . Préparation des composites (1-x)PZT-x BFO

II.1 . Méthode de synthèse

Dans la première étape, les poudres de PZT ont été préparées par la méthode sol-gel en utilisant $[Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O]$, $[Zr(CH_3COO)_4]$, et $[Ti(OCH(CH_3)_2)_4]$ comme matières premières. Le processus de préparation détaillé a été mentionné dans le 2ème chapitre (figure II.1).

Pour la préparation de BFO, nous avons utilisé le procédé hydrothermal en utilisant les nitrates de fer $[Fe(NO_3)_3 .9H_2O]$ et les nitrates de bismuth $[Bi(NO_3)_3 .5H_2O]$ comme précurseurs de départ. Les nitrates de fer et les nitrates de bismuth sont dissous dans l'eau distillée et l'acide nitrique dilué, les deux solutions obtenues sont mélangées pendant une demi-heure. Ensuite, nous avons ajouté rapidement la base de NaOH (8 M) à la solution obtenue pour précipiter conjointement les ions Bi^{3+} et Fe^{3+}, formant un précipité brun. Ce dernier (précipité) a été filtré et lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les ions NO^{-3} et Na^{+} puis séché à 80°C à l'étuve pendant 24h. La poudre séchée est broyée dans un mortier en agate pendant 15min, puis mélangée avec des gouttes de solution de NaOH et d'eau distillée sous agitation pendant 30 min. Le mélange obtenu est transféré dans un autoclave automatique revêtu de téflon de type Botom stirrer, pour un traitement hydrothermal à une température de 200° pendant 6 heures. Après le refroidissement à température ambiante, les poudres produites sont filtrées et lavées à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la neutralité (PH=7). Enfin, les poudres sont séchées à 80 °C à l'étuve pendant 24 h puis broyées à l'aide d'un mortier en agate pendant 30 min pour les

mesures de caractérisation.

Dans la dernière étape les poudres de PZT calcinées et de BFO sont prises dans différents rapports de pourcentage molaire selon la formule (1-x)PZT-x BFO avec x=0.00 , 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 et 1.00. Toutes les compositions sont soigneusement broyées et agitées dans l'acétone pendant 4 heures, puis séchées à l'étuve. Après le séchage, les échantillons sont broyés de nouveau dans un mortier en agate puis mixés avec l'alcool polyvinylique (PVA) comme liant. Le mélange est introduit dans l'étuve à la température 80 °C jusqu'au séchage de la poudre qui est par la suite broyée pour former des pastilles d'environ 12 mm de diamètre qui seront frittées à 950° pendant 2h. Ces pastilles seront ensuite soumises à des caractérisations diélectriques et électriques.

Une brève description de la préparation des poudres est présentée comme dans l'organigramme ci-dessous (Figure IV.3) :

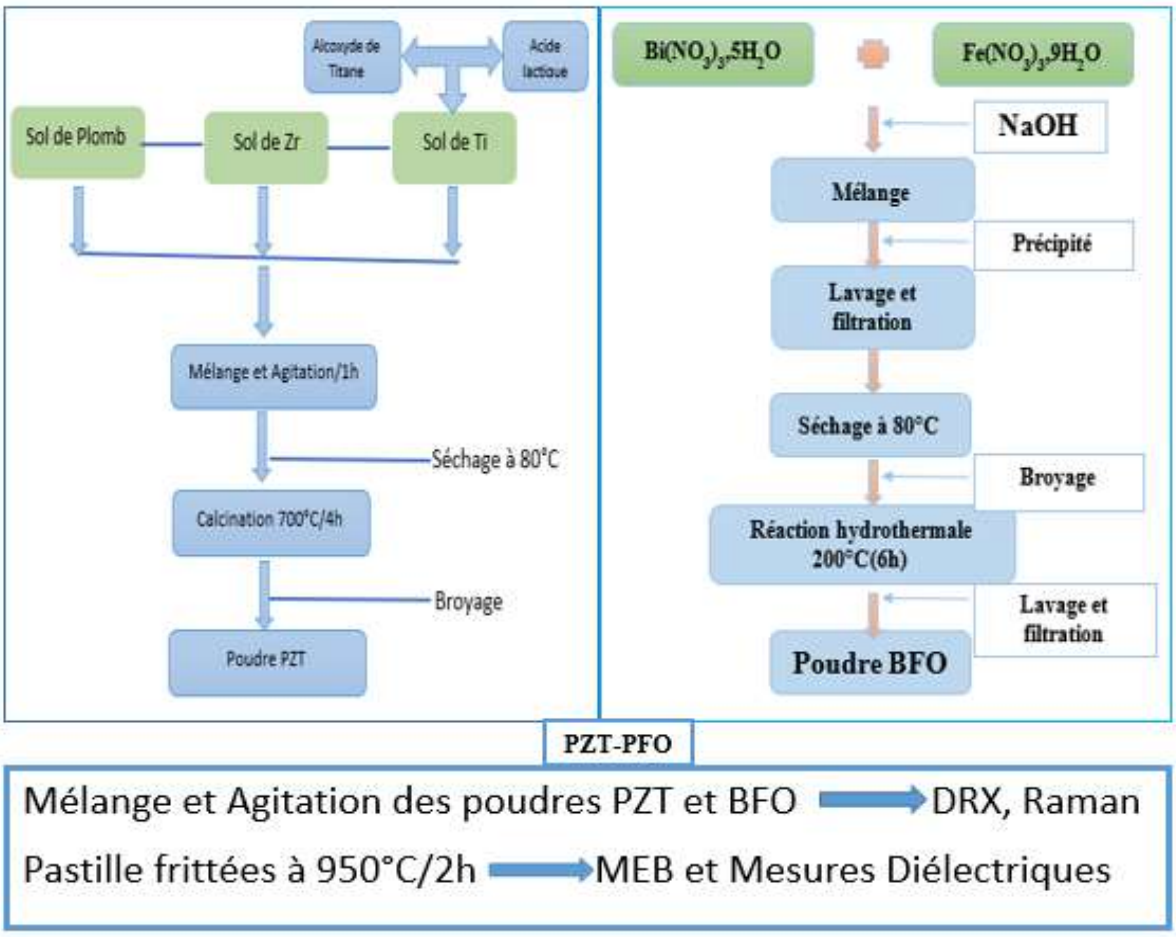


Figure IV. 3 :Organigramme de la synthèse du composite (1-x)PZT-xBFO

III . Caractérisations structurelles

III.1 . Caractérisation par diffraction X

La structure et la composition des phases des poudres synthétisées sont caractérisées par diffraction des rayons X dans la gamme 2θ de 15-70° à température ambiante. La figure IV.4 représente les diffractogrammes obtenus pour les poudres (1-x) PZT-x BFO. Les spectres DRX de tous les échantillons montrent les pics caractéristiques de PZT et de BFO sans présence détectable de phases supplémentaires. Nous observons qu'avec l'ajout de BFO dans le PZT, la nature de la structure des composites (1-x)PZT-x BFO reste inchangée, par contre l'intensité des pics caractéristiques de PZT diminue par rapport à la phase pure, alors que pour ceux caractéristiques du BFO, l'intensité augmente.

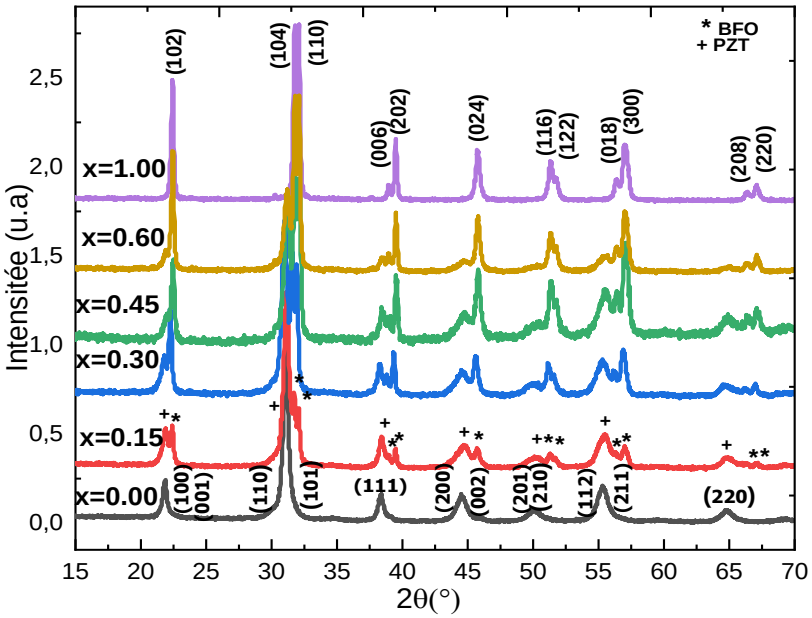
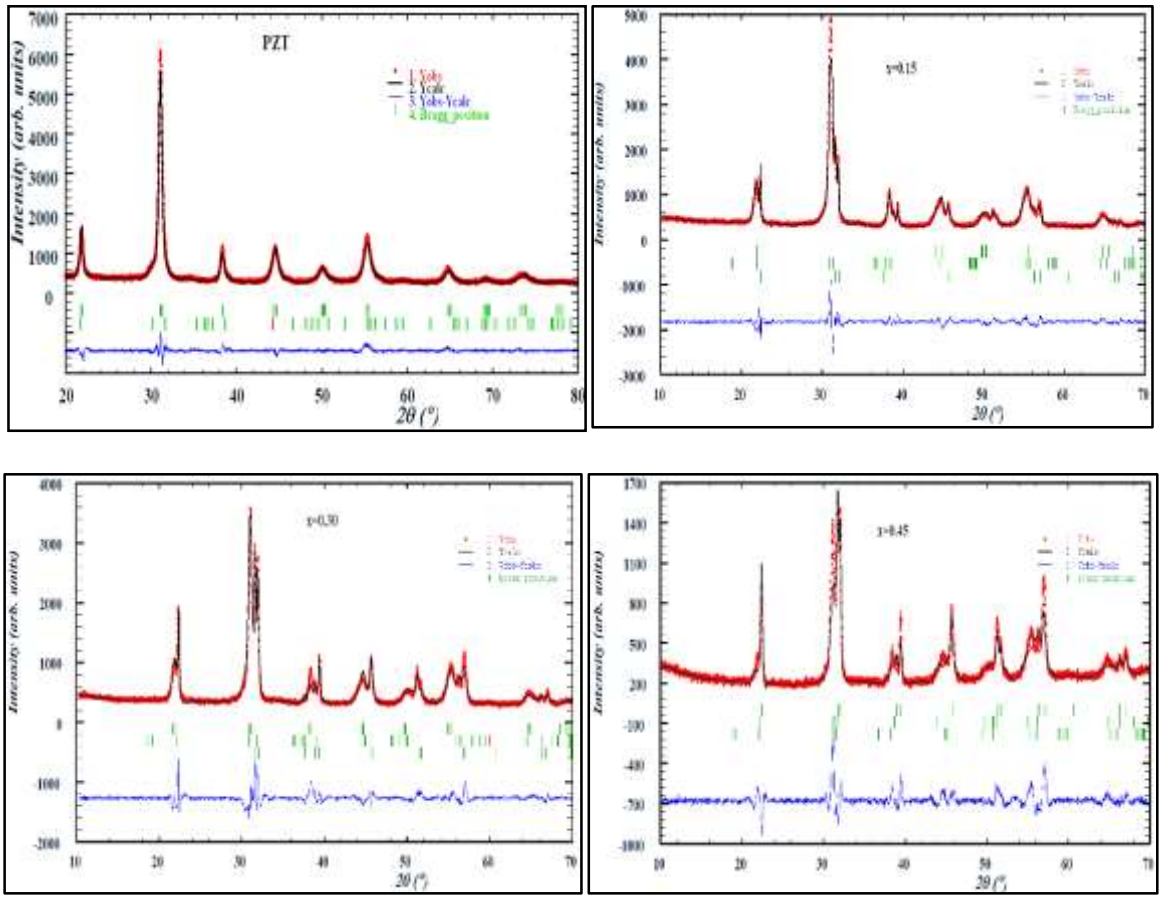


Figure IV. 4 :Spectres de diffraction des rayons X des poudres de (1-x)PZT-x BFO

Afin d'obtenir les paramètres de la structure cristalline des échantillons (1-x)PZT-xBFO, nous avons utilisé le raffinement de Rietveld pour analyser les données DRX des poudres à l'aide du logiciel FullProf. Les diffractogrammes ajustés par Rietveld de tous les échantillons étudiés sont présentés dans la figure IV.5. Nous observons que le PZT pur (x = 0.00) montre un bon ajustement et révèle deux structures cristallines tétragonale et rhomboédrique avec des groupes d'espace (P4mm) et (R3m) respectivement. Pour le BFO (x=1.00), l'analyse de Rietveld confirme la correspondance des données observées avec les groupes d'espace R3c, liés à la phase rhomboédrique. Ces résultats sont conformes à ceux rapportés dans la littérature[197]–

[199]. Pour les autres échantillons (0<x<1), les données raffinées s'avèrent en assez bon accord avec les données expérimentales, à savoir l'existence des trois phases : tétragonale (P4mm) et rhomboédrique R3c et R3m caractéristique du PZT et du BFO. Les caractéristiques du spectre DRX obtenu sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature[92][200] . Les valeurs des paramètres de maille (a, c) déterminés et des paramètres d'ajustement (Rp, Rwp, χ^2) obtenus en utilisant le raffinement de Rietveld pour tous les échantillons sont indiqués dans le tableau 39. Les paramètres du maille sont en concordance avec la littérature pour les phases individuelles[201]. A partir de ces données, nous remarquons une diminution régulière du paramètre de maille ′a′ quand la concentration de BFO croit de x=0.15 à 0.45 pour la phase rhomboédrique de BFO. Au-delà de x=0.45 ce paramètre augmente pour 0.60 de taux de BFO puis diminue pour x=1.00 (figure IV.6). En outre, les paramètres de maille des deux structures de PZT sont variés en fluctuation. Ces résultats peuvent être attribués aux rayons ioniques plus petits de Bi^{3+} (1.30 Å) et de Fe^{3+} (0.65 Å) que celui de Pb^{2+} (1.49 Å) et de Zr^{4+} (0.72 Å/Ti^{4+}(0.68 Å) respectivement.



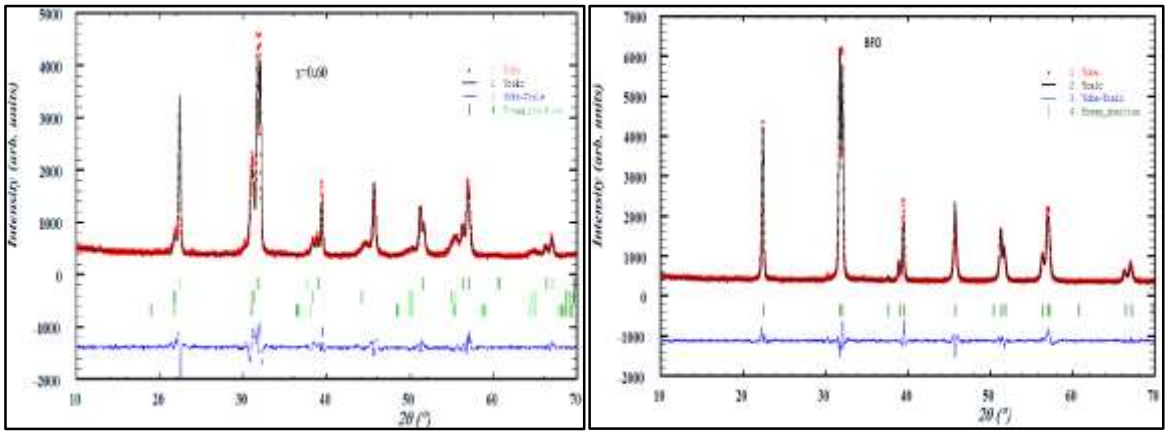


Figure IV. 5 :Affinement de Rietveld des composites (1-x)PZT-x BFO

Tableau 39.Paramètres de maille et facteurs de fiabilité (Rwp, Rp et χ^2), pour le système (1-x)PZT-x BFO

x	Paramètres de maille			Facteurs χ^2 R_P, R_{wp}		
	BFO(Rhm)	**PZT(tetra)**	**PZT (Rhm)**	χ^2	**Rp**	**Rwp**
x=0.00	---------	a=4.0402 c=4.1098	a= 5.7510 c=14.1262	1.12	3.92	4.97
x=0.15	**a**= 5.5938 **c**= 13.8937	**a**= 4.0418 **c**= 4.1076	**a**= 5.7236 **c**= 14.2765	2.94	6.11	8.13
x=0.30	**a**= 5.5891 **c**= 13.8814	**a**= 4.0568 **c**= 4.1083	**a**= 5.6364 **c**= 14.3511	3.55	6.47	8.95
x=0.45	**a**= 5.5829 **c**= 13.8609	**a**= 3.9935 **c**= 4.1311	**a**= 5.6736 **c**= 14.1275	2.82	6.99	9.51
x=0.60	**a**= 5.5848 **c**= 13.8883	**a**= 4.0537 **c**= 4.1042	**a**= 5.7489 **c**= 14.1927	2.66	5.50	7.35
x=1.00	**a**= 5.5785 **c**= 13.8678	---------	---------	1.87	4.70	6.22

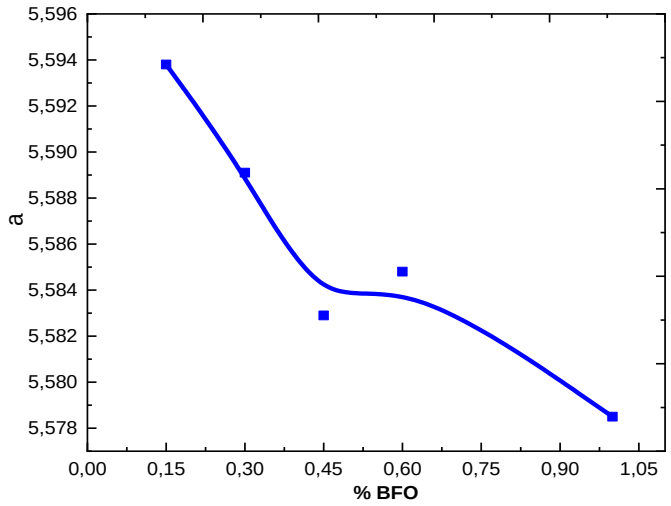


Figure IV. 6 :Evolution du paramètre de maille a de la structure rhomboédrique de BFO

III.2 . Etude de la stabilité de la phase

Afin d'étudier la stabilité de la phase lors du frittage, nous avons effectué le frittage de la pastille du composite 0.4PZT-0.6BFO à différentes températures (900°C, 950°C et 1000°C pendant 2h). Les difractagrammes DRX des pastilles sont illustrés dans la figure IV.7. Nous observons que ces courbes confirment la formation des phases correspondantes aux pérovskites PZT et BFO pour toutes les températures mais on détecte la présence de pics secondaires. A 900°C et 950°C, on observe la naissance d'un pic secondaire correspond à Bi_2O_3 à 2ɵ=28°, [202] et d'autres pics secondaires qui apparaissent à 950°C et encore plus à 1000°C. En se basant sur ces résultats, et pour la suite de notre étude nous avons effectué le frittage de nos pastilles (1-x)PZT-x BFO à 950 °C pendant 2h.

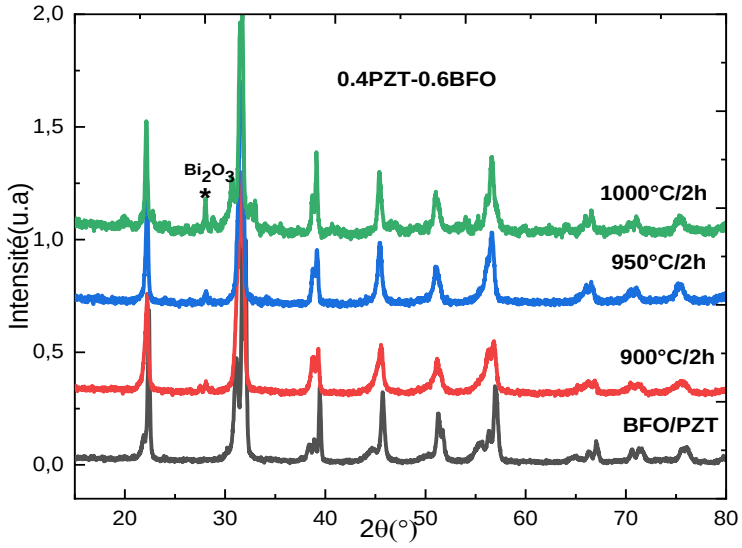


Figure IV. 7 :Diffractogramme des rayons X de la poudre 0.4PZT-0.6BFO frittée à différentes températures (900°C, 950°C et 1000°C/2h)

III.3 . Analyse par Spectroscopie Raman

La figure IV.8 montre les spectres Raman des échantillons (1-x)PZT-xBFO mesuré à température ambiante. Les pics Raman des matériaux PZT et BFO purs sont clairement observés et identifiés, sans présence de pics de phases supplémentaires ou intermédiaires. Ces pics sont assignés à l'aide des études réalisés dans la littérature par Sharma et Yan [92], [203].

Pour le PZT pur, le mode typique 3A1 + B1 + 4E dans les pics Raman peut être clairement identifié. Les pics principaux à 203 ; 274 ; 331 ; 507 ; et 552 ; 597 ; 717 ; et 775 cm^{-1}, correspondant respectivement aux modes E(2TO), E+ B1, A1(2TO), E(3TO), E(4TO), A1(3TO), E(4LO), et A1(3LO). Les modes inférieurs à 350 cm^{-1} sont attribués à la distorsion des octaèdres TiO_6. Les modes dans la gamme 350-610 cm^{-1} correspondent à la flexion O-Ti-O et 610-800 cm^{-1} correspondent à l'étirement Ti-O [100], [204]. Les bandes caractéristiques du PZT sont en bon accord avec celles trouvées dans des études précédentes [135], [205].

Le BFO présente une structure pérovskite rhomboédrique distordue avec le groupe spatial R3c. Selon la théorie des groupes, 13 modes Raman sont attendus (4 A1 + 9 E). Pour notre étude, le BFO pure montre 9 modes actifs Raman sur les 13 modes rapportés dans la structure rhomboédrique R3c. Pour les composites (1-x)PZT-xBFO, deux bandes nettes sont visibles autour de 150 et 180 cm^{-1}, mais l'intensité est beaucoup plus faible que pour le BFO pur. L'activité stéréochimique des paires d'électrons solitaires de Bi et Pb joue le rôle principal dans la modification des deux liaisons covalentes Bi-O en six modes caractéristiques E1, A1(1),

A1(2),A1(3),A1(4) et E2[206]. Ces modes sont présumés être responsables de la nature ferroélectrique des échantillons de ferrite de bismuth [207]. En outre, les modes caractéristiques forts correspondant à la liaison covalente Bi-O, A1 (1), A1(2), et A1 (3) se déplacent vers un nombre d'onde plus faible avec l'augmentation de la teneur en BFO par rapport au PZT pur. Cela peut être attribué au plus petit poids atomique de Pb^{2+} (207.2) et Ti^{4+} (47.86) par rapport à Bi^{+} (208.98) et Fe^{3+} (55.84). De plus, nous observons que l'intensité du mode A1 (2TO) augmente de x = 0.0 à x = 0.45 puis diminue, ce qui peut être dû à la distorsion structurelle des matériaux. Ensuite, les modes E(4LO) et A1(3LO) sont éliminés complètement pour les échantillons x=0.6 et 1.0. La disparition de certains pics et une diminution de l'intensité des modes A1 confirme la transformation de la structure cristalline avec dopage[208][206].

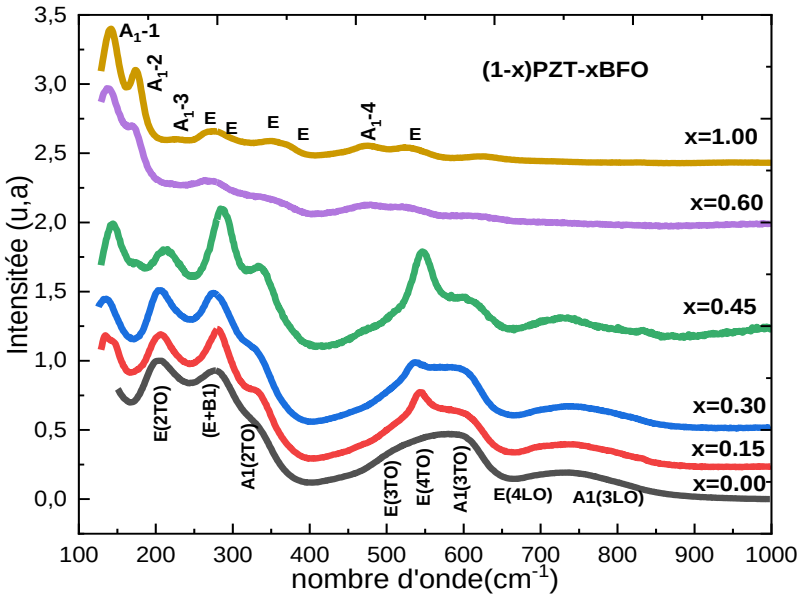


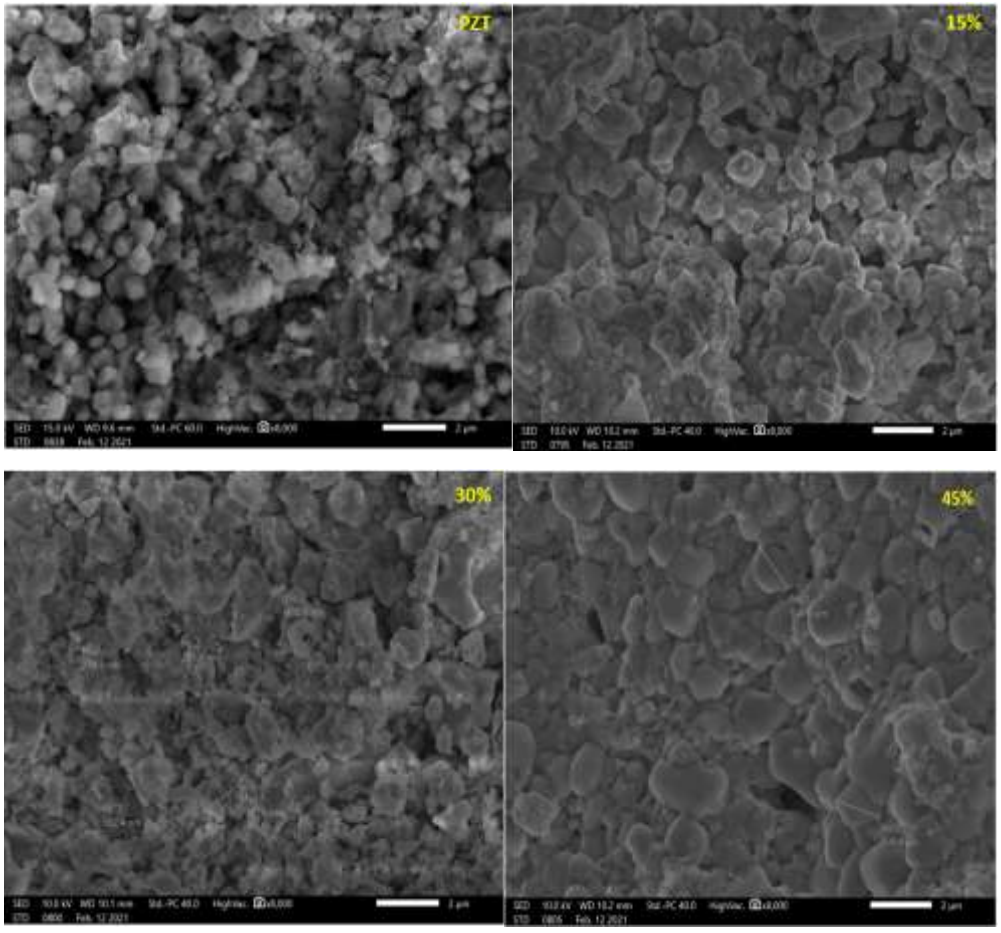
Figure IV. 8 :Spectres Raman des poudres (1-x)PZT-x BFO

III.4 . Analyse microstructurale

Nous avons effectué les analyses morphologiques de la surface des céramiques (1-x)PZT-xBFO frittées à 950°C pendant 2h, par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont présentées dans la figure IV.9.

Les images montrent que les petits grains ayant des formes semi-sphériques commencent à s'agglomérer et à se transformer en grands amas complexes quand le taux de BFO augmente. Les grains sont donc très serrés, ce qui réduit la porosité (c'est-à-dire que la densité augmente avec l'augmentation du BFO). La taille moyenne des grains est présentée dans

le tableau 40 et la figure IV.10. Nous observons que l'évolution de la taille des grains n'est pas linéaire. Elle augmente avec l'augmentation de la teneur en BFO jusqu'à x=0.30 puis elle diminue pour x=0.6 alors qu'elle de l'ordre de 3.82µm pour le BFO pure. Ce changement morphologique peut conduire à une variation de la réponse ferroélectrique et magnétique de ces composites.



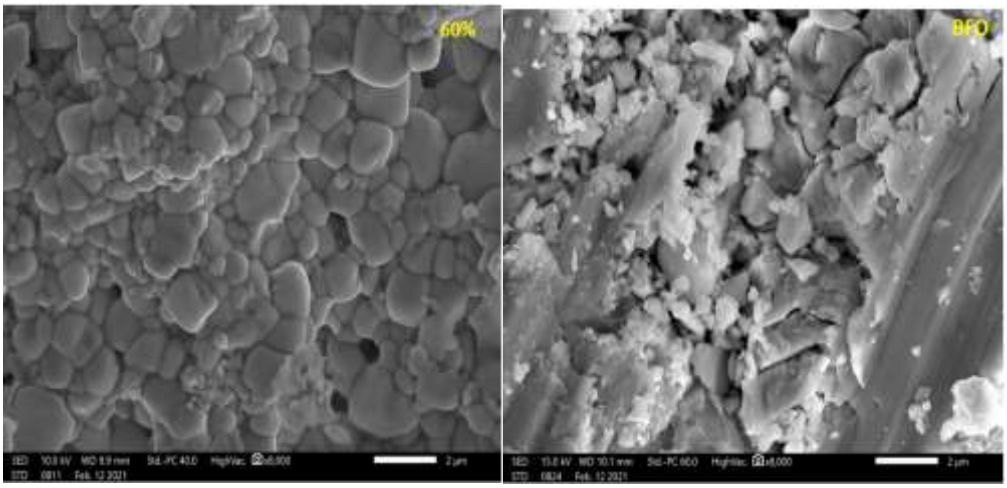


Figure IV. 9 :Micrographies MEB des échantillons PZT-BFO frittés à 950 °C /2 h

Tableau 40.Tailles moyennes des grains des céramiques PZT-BFO

% de BFO	x=0.00	x=0.15	x=0.30	x=0.45	x=0.60	x=1.00
Taille des Grains (nm)	2.060	2.284	3.1425	2.9954	1.9465	3.828

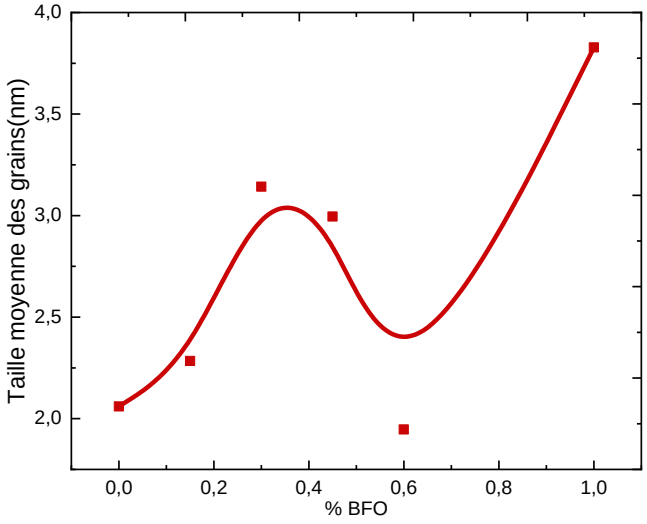
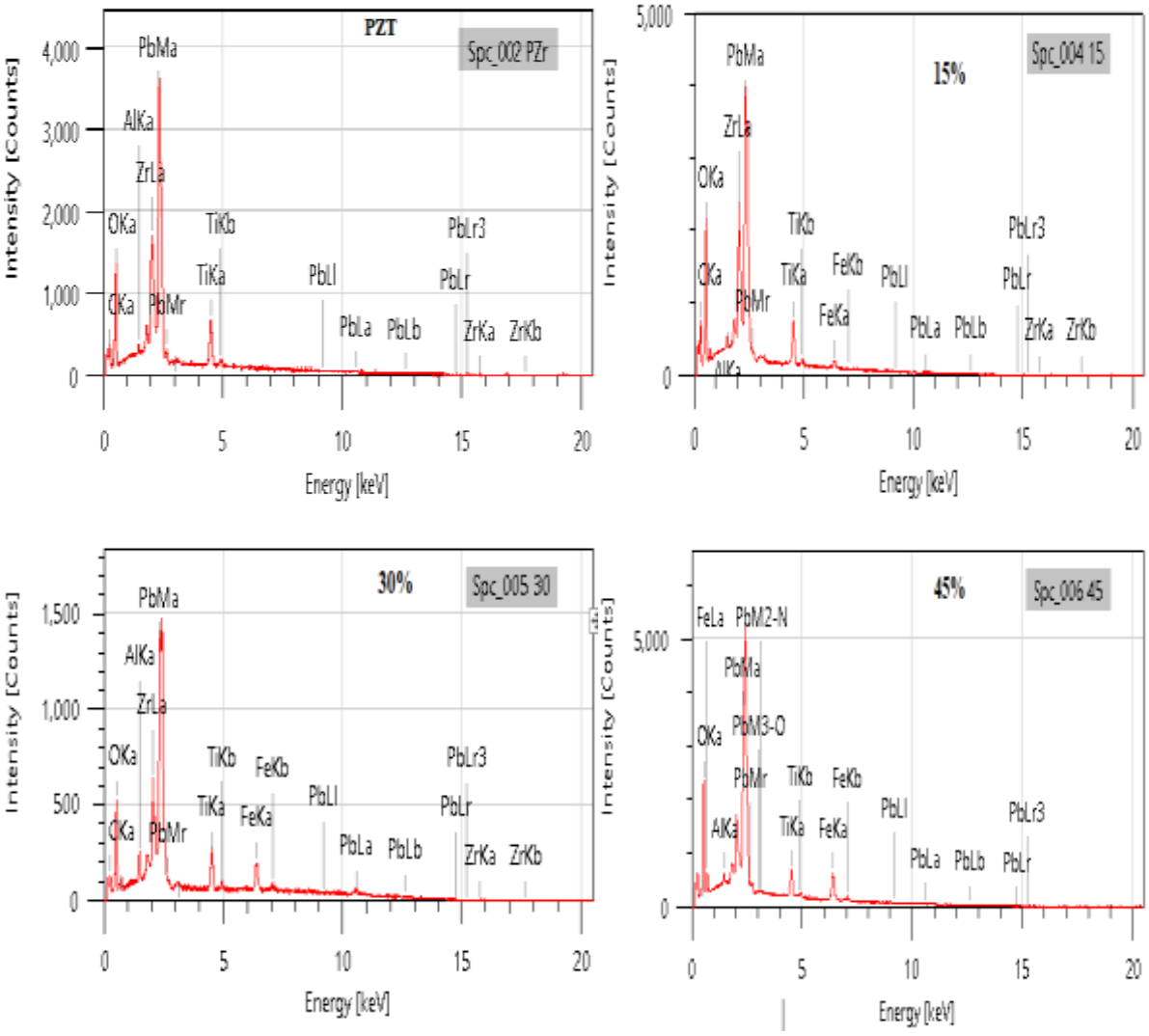


Figure IV. 10 :Evolution de la taille des grains des céramiques (1-x)PZT-xBFO (0≤x≤1)

Pour confirmer la présence des composants élémentaires (Pb, Zr, Ti, Bi, Fe et O) dans les céramiques (1-x)PZT-xBFO, nous avons utilisé la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDS). Cette technique est basée sur l'énergie des photons émis lors de la désexcitation d'un électron d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. Cette énergie est caractéristique d'une

transition électronique, c'est-à-dire d'une espèce chimique donnée. Les résultats de cette caractérisation des échantillons (1-x)PZT-xBFO, frittés à 950 °C pendant 2h, sont montrés sur les figures IV.11 et le tableau 41. Les spectres de EDS de nos pastilles montrent que toutes les raies caractéristiques des éléments chimiques Pb, Zr, Ti, O et Bi, Fe, O sont présentes pour les matériaux PZT et BFO respectivement. Alors que pour les composites (1-x)PZT-xBFO, nous observons que l'élément de bismuth n'a pas été identifié à la surface des céramiques, c'est le cas aussi de Zr et de Pb qui n'ont pas été détectés pour de x=0.45 et x=0.60 respectivement. L'absence de ces éléments est attribuée à l'évolution de l'intensité, des pics principaux de Pb et Bi qui se trouvent dans la gamme d'énergie de 2 à 3 KeV ce qui empêche la possibilité d'observer clairement le changement d'intensité de ces pics. Les résultats EDS pourcentages massiques des éléments constituant les échantillons (1-x)PZT-xBFO sont présentés dans le tableau .41, (où pour certaines compositions le pourcentage est inférieur à 100%).



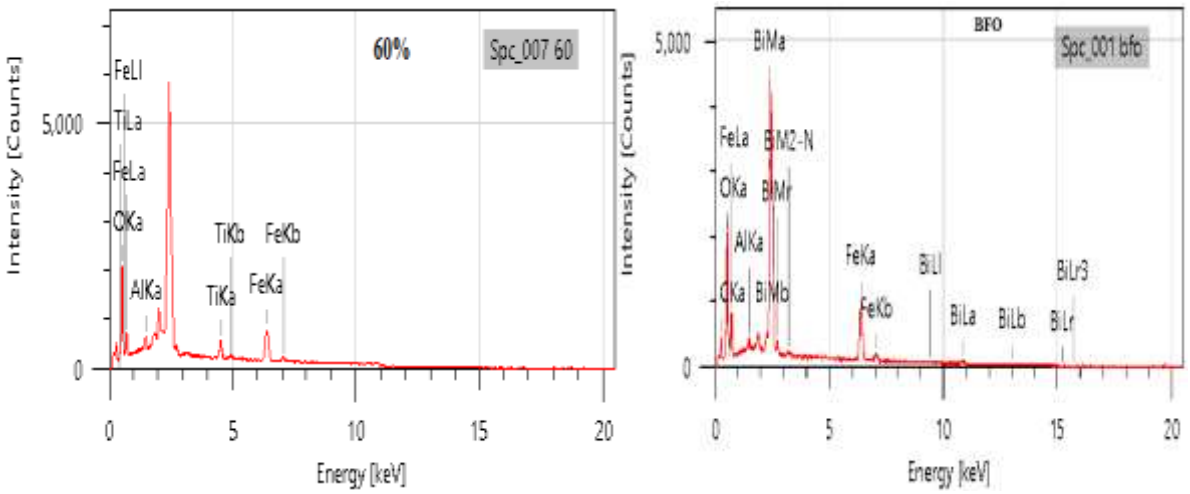


Figure IV. 11 :Analyse EDS des céramiques (1-x)PZT-xBFO frittés à 950 °C (2h).

Tableau 41.Comparaison des pourcentages massiques des éléments Pb, Zr, Ti, Bi, Fe et O obtenus par l'analyse EDS

Elément	x=0.00	x=0.15	x=0.30	x=0.45	x=0.60	x=1.00
Pb	59.12	48.52	49.44	46.66		
Zr	14.44	15.93	13.01			
Ti	7.95	6.60	7.87	8.28	11.65	
Bi						61.05
Fe		2.38	11.13	18.08	51.42	22.06
O	15.26	20.09	14.74	26.09	34.54	14.18

IV . Études diélectriques

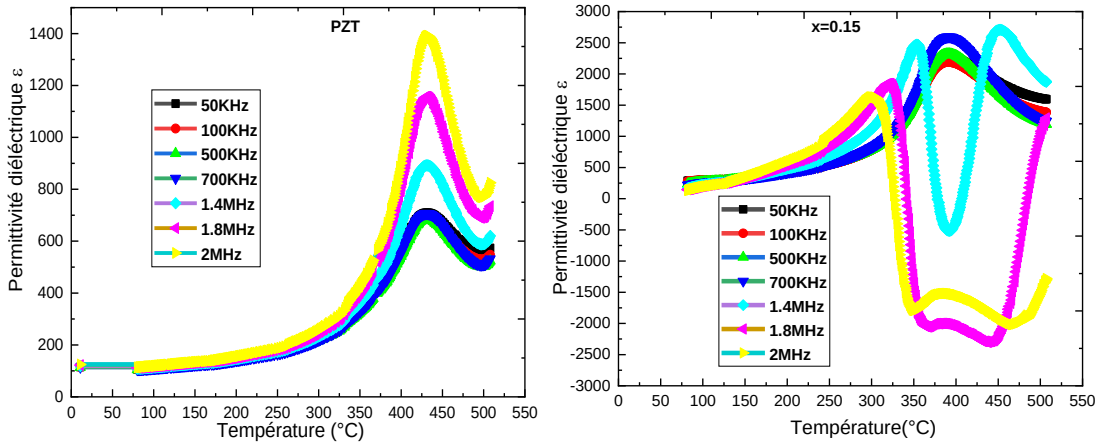
IV.1 . Etude en fonction la température de la permittivité relative des composites (1-x)PZT-xBFO.

La figure IV.12 montre l'évolution de la constante diélectrique des échantillons (1-x)PZT-x BFO avec x=0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 et 1.00 en fonction de la température à différentes fréquences. Il est clairement observé, le rôle actif de la teneur en BFO sur la réponse diélectrique du PZT. Pour le PZT pur, la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la température et atteint une valeur maximale ε_{max} (=1391) à 420°C pour 2MHz. Cette anomalie diélectrique indique une transition de phase classique de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique.

Lorsque le BFO est ajouté au PZT à différentes concentrations, l'évolution en fonction de la température montre deux comportements différents par rapport à l'évolution de ε dans le cas de PZT pur. Aux fréquences <1MHz, le comportement similaire que le PZT pur est obtenu, mais la température correspondante à l'anomalie diélectrique est diminuée pour x=0.15 puis augmente jusqu'à x=0.40, et le pic de cette anomalie devient diffus. Au-delà de cette valeur de x, la température de transition se déplace vers des valeurs plus faibles (tableau 42). La valeur de ε_{max} augmente avec l'augmentation de teneur en BFO dans les composés (1-x)PZT-xBFO ; jusqu'à x=0.45 suivi d'une diminution pour x=0.60. L'augmentation de la valeur de la constante diélectrique ε peut être attribuée à l'interaction électron-photon[201].

Pour les fréquences supérieures à 1MHz, la valeur de ε augmente lorsque la température augmente et atteint un pic maximal (ε_m) à une certaine température T_m dépendante de la fréquence. En effet, la valeur de T_m se déplace vers les basses températures lorsque la fréquence augmente. Ce phénomène est attribué à la résonance diélectrique[109][15]. Par ailleurs, la valeur de ε_m et de T_m diminue lorsque la fréquence augmente. Au-delà de la valeur de Tm, la valeur de la constante diélectrique maximale diminue fortement pour atteindre une valeur minimale à une température particulière puis reprend une augmentation. Le pic associé à cette résonnance devient de plus en plus diffus lorsque la teneur en BFO augmente. Par ailleurs, la valeur maximale de la constante diélectrique et de la température diminue relativement avec la teneur en BFO (tableau 42).

Pour x=0.15, nous observons une deuxième anomalie à une deuxième température Tm pour les fréquences 1MHz, 1.4 MHz, et 2 MHz. Cette anomalie est due à la symétrie de la fréquence de résonnance et antirésonance par rapport à la température minimale.



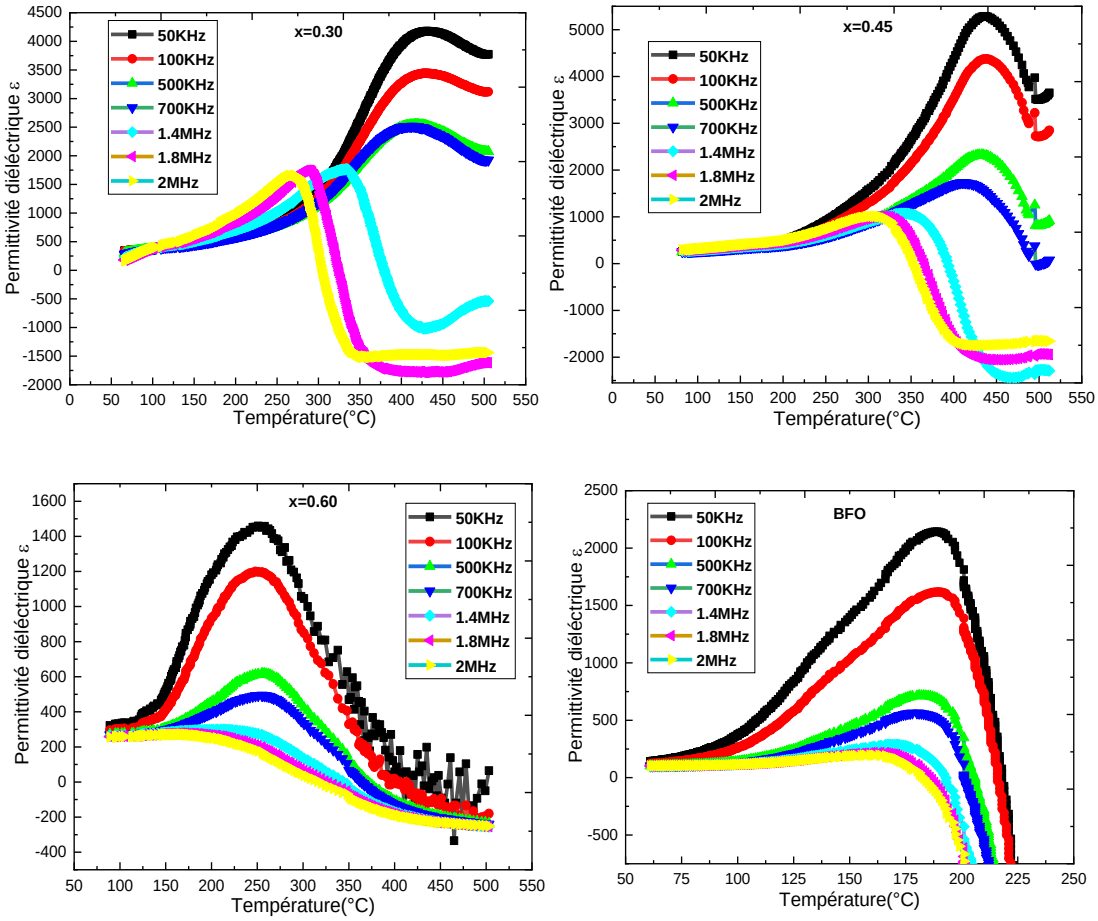


Figure IV. 12 :Evolution de la permittivité diélectrique des composites PZT-BFO frittés à 950°C en fonction de la température pour différentes fréquences

Tableau 42.Valeurs de Tm et ε_{rmax} à différentes fréquences des composites (1 -x) PZT-xBFO

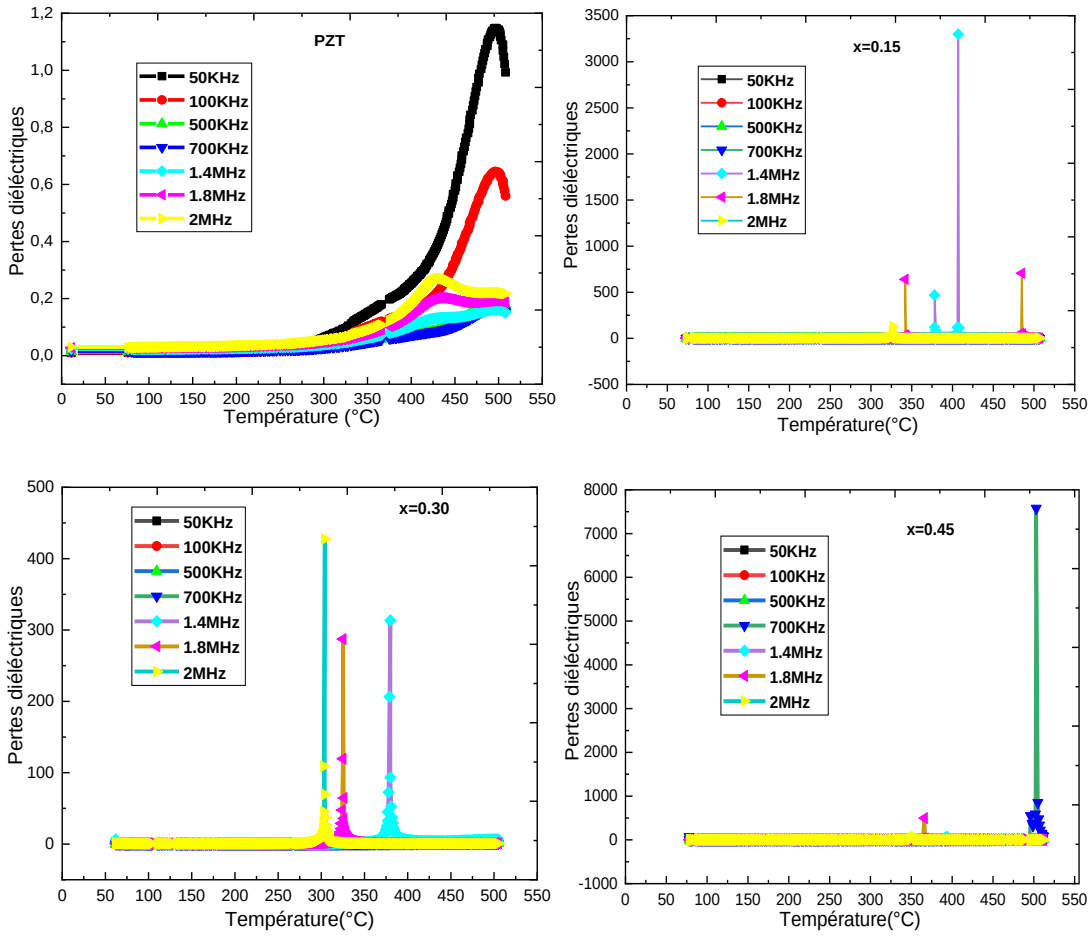
	100KHz		1.4MHz		2MHz	
x	**Tm**	**ε_m**	**Tm**	**ε_m**	**Tm**	**ε_m**
x=0.00	432	700	432	912	432	1405
x=0.15	388	2251	353	2529	296	1694
x=0.30	423	3511	326	1853	262	1752
x=0.45	434	4463	334	1161	291	1381
x=0.60	244	1221	210	304	164	282
x=1.00	189	1653	166	321	160	233

IV.2 . Evolution des pertes diélectriques des céramiques (1-x)PZT-xBFO en fonction de la température.

La variation des pertes diélectriques (tanδ) en fonction de la température à des fréquences allant de 50kHz à 2MHz est montrée dans la figure IV.13. Pour x = 0.00, on observe une légère augmentation des pertes diélectriques jusqu'à 300°C suivie d'une augmentation significative avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale. La position ainsi que

la valeur maximale des pertes dépendent de la fréquence. Pour x>0, les pertes diélectriques sont quasi constantes et presque nulles, mais elles présentent des pics aigus. Ces pics se déplacent vers les basses températures avec l'augmentation de la fréquence. Nous remarquons également que les valeurs des pertes diélectriques diminuent avec l'addition de BFO dans la céramique PZT pour x=0.30 et augmente pour les autres valeurs de x. L'augmentation des pertes diélectriques peut-être dû à la relaxation aux basses fréquence ou un phénomène de diffusion des porteurs de charges.[209].

Nous remarquons aussi que plus la teneur en BFO augmente, plus les valeurs des pertes diélectriques augmentent, par rapport au PZT pur, ce qui mis en évidence une conduction électrique de plus en plus importante lorsque la température augmente ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$).



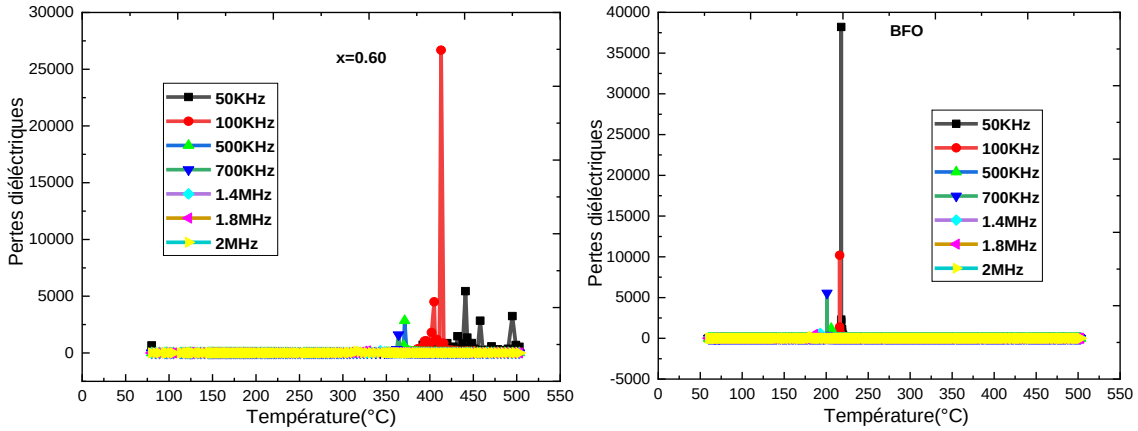


Figure IV. 13 :Dépendance en température des pertes diélectriques des céramiques (1-x)PZT-xBFO pour 0≤x≤1

IV.3 . Evolution de la permittivité relative du système PZT-BFO en fonction de la fréquence

La figure IV.14 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composites (1-x)PZT-xBFO frittés à 950°C/2h.On remarque tout d'abord que ε_r augmente avec l'augmentation de la température et ceux pour tous les échantillons. Par ailleurs, nous observons que la constante diélectrique est assez élevée dans la région des basses fréquences, elle diminue lorsque la fréquence augmente. Les valeurs significatives de ε_r dans les basses fréquences peuvent être dues à la polarisation dipolaire. Pour les hautes fréquences, la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence et devient constante. La diminution de la valeur de ε_r pour différents échantillons avec l'augmentation de la fréquence confirme la présence d'une relaxation fréquentielle dans les matériaux[210]. Ce comportement peut être attribué à une polarisation interfaciale dans l'échantillon causée par la formation de charges d'espace aux joints de grains qui sont censés être plus résistifs par rapport aux grains[203]. Après une diminution, ε_r passe par une stabilité puis entraine une croissance lorsque la fréquence augmente, la pente de la croissance dépend de la température. En fait, cette montée de ε_r en fonction de la fréquence correspond au début de la résonnance piézoélectrique du matériau.

Pour le BFO pur, nous observons une diminution rapide de la permittivité diélectrique pour T>200°C. En outre, la valeur de la constante diélectrique (ε_r) pour les composés (1-x)PZT-xBFO avec x = 0.00 et 0.45 reste plus petite que celle des autres composés, ce qui indique que

la polarisation de la charge d'espace dans ces échantillons est plus petite que celle des autres composés.

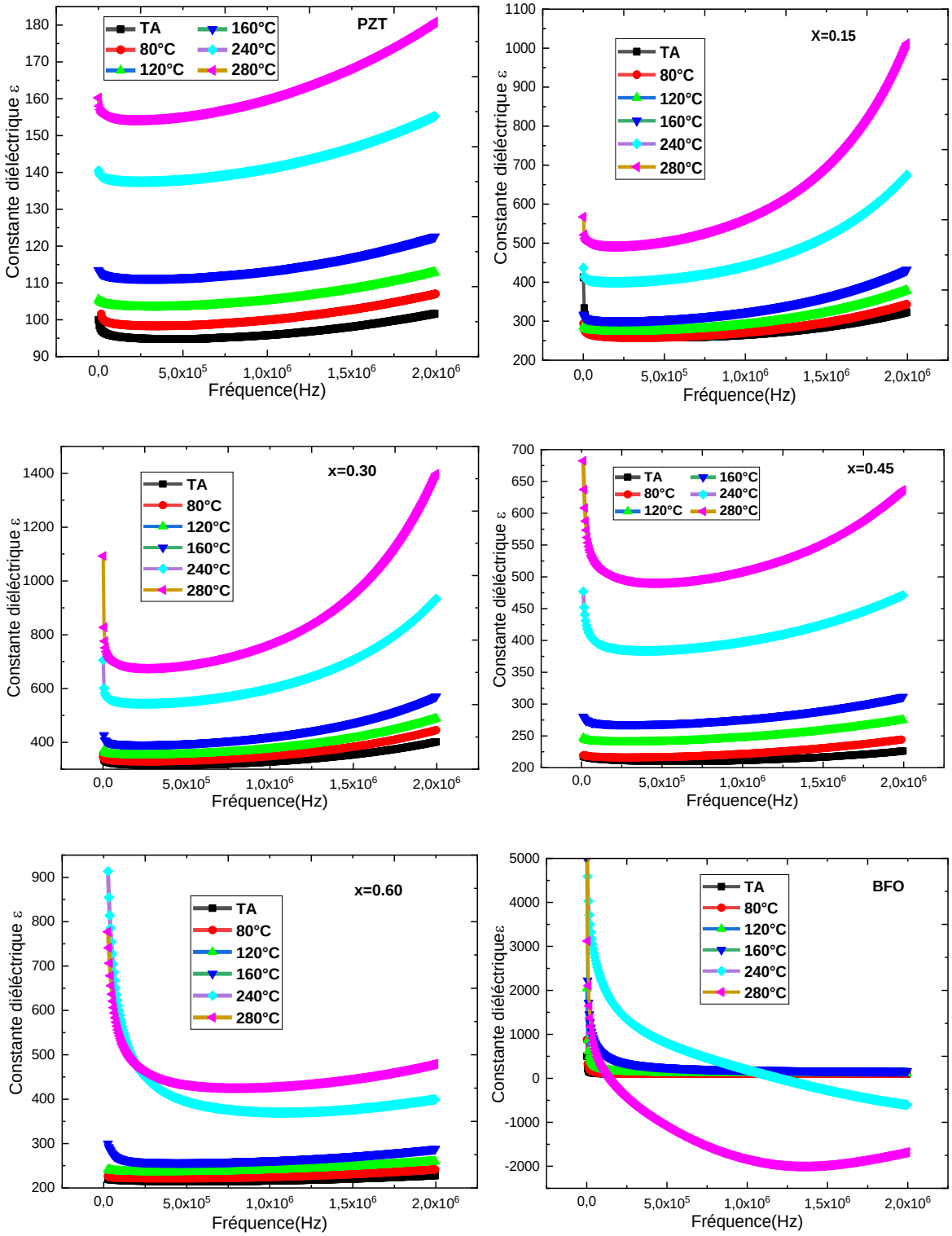
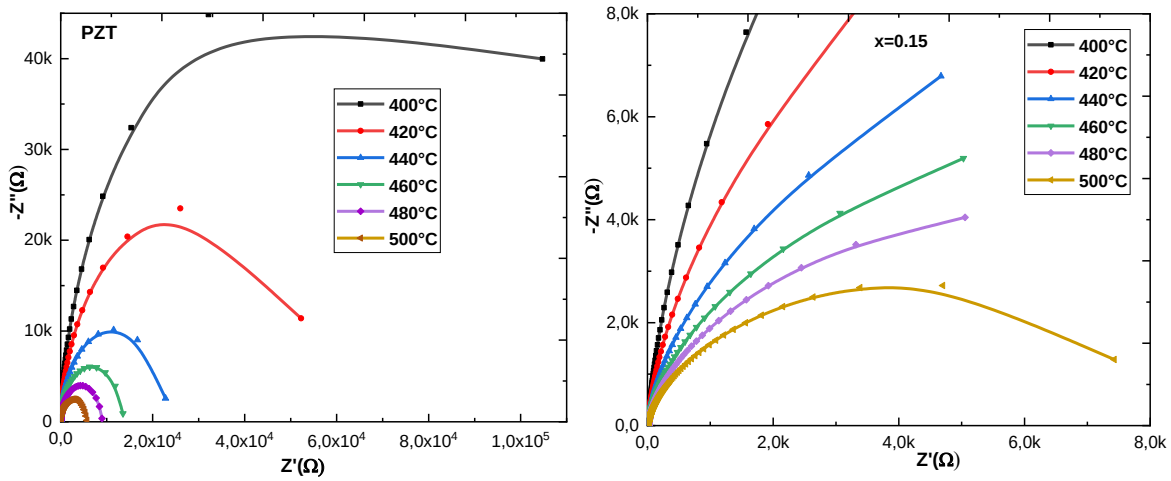


Figure IV. 14 :Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence pour les échantillons (1-x)PZT-xBFO frittées à 950 °C/2h.

V . Etude des propriétés électriques du composite (1-x)PZT-xBFO

V.1 .Evolution de la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance (digramme de Nyquist)

Les tracés de Nyquist des céramiques (1-x)PZT-xBFO à différentes températures sont présentés dans la figure IV.15. Les courbes de la spectroscopie d'impédance montrent la forme des arcs circulaires, dont la courbure se contracte avec l'augmentation de température. La forme des courbes dépend du caractère de la conductivité et du processus de polarisation dans le matériau. Nous observons que les tracés d'impédance complexe pour les multiferoiques (1-x)PZT-xBFO ne montrent pas de demi-cercle dans le tracé de Nyquist à des températures inférieures à 400°C, ce qui indique les propriétés isolantes du matériau, et qui justifie la faible perte diélectrique du matériau. L'arc circulaire observé pour x=0.60 et 1.00 peut être dû à une propriété du système qui n'est pas homogène ou à la dispersion des valeurs de certaines propriétés physiques du système c'est-à-dire, taux de réaction inhomogènes à la surface d'un échantillon de céramique polycristalline. Nous remarquons aussi que le rayon des arcs semi-circulaires diminue lorsque la température augmente, ce qui implique que la résistance diminue et donc la conductivité augmente avec la température, ce qui confirme le comportement NTCR.



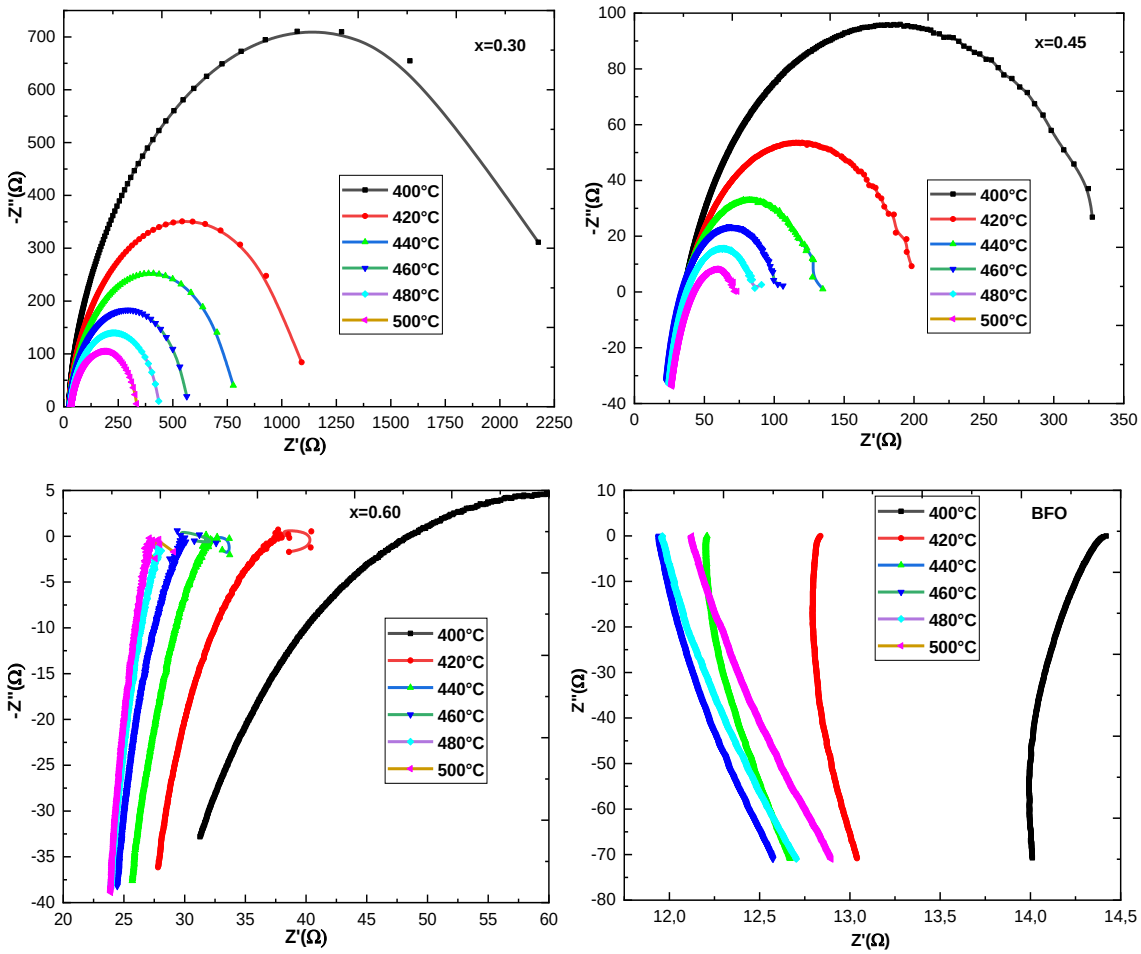


Figure IV. 15 :Diagramme de Nyquist à différentes températures des échantillons PZT-BFO

V.2 . Variation de Z′ et Z″ en fonction de la fréquence des échantillons (1-x)PZT-xBFO à différentes températures.

La figure IV.16 montre les tracés de (Z′ et Z″) en fonction de la fréquence pour les composés (1-x)PZT-xBFO à différentes températures. Nous observons que les tracés Z″ diminue de façon régulière avec l'augmentation de la fréquence dans tous les matériaux jusqu'à une certaine valeur de fréquence ce qui indique une augmentation de la conductivité des matériaux[211][209] , au-delà de laquelle il devient presque indépendant de la fréquence, ce qui est dû à une éventuelle libération de la charge d'espace.

D'autre part, on observe que Z′ augmente avec la fréquence, et passe par un maximum qui se déplace vers des fréquences plus élevées en augmentant à la fois la température et la teneur en BFO, puis diminue et tend vers une valeur presque constante pour x≤0.30. La fréquence correspondant à la valeur maximale de Z′ est appelée la fréquence de relaxation. La largeur du maximum peut suggérer l'existence d'une distribution des temps de relaxation et une

grande contribution de la polarisation de la charge d'espace à une interface hautement résistive. Le processus de relaxation se produit en raison de la présence de charges immobiles à basse température et de défauts ou des lacunes à des températures plus élevées. Les valeurs de Z′ pour les échantillons x=0.60 et 1.00 se trouvent coïncides, indiquant une possible libération de charge d'espace[212].

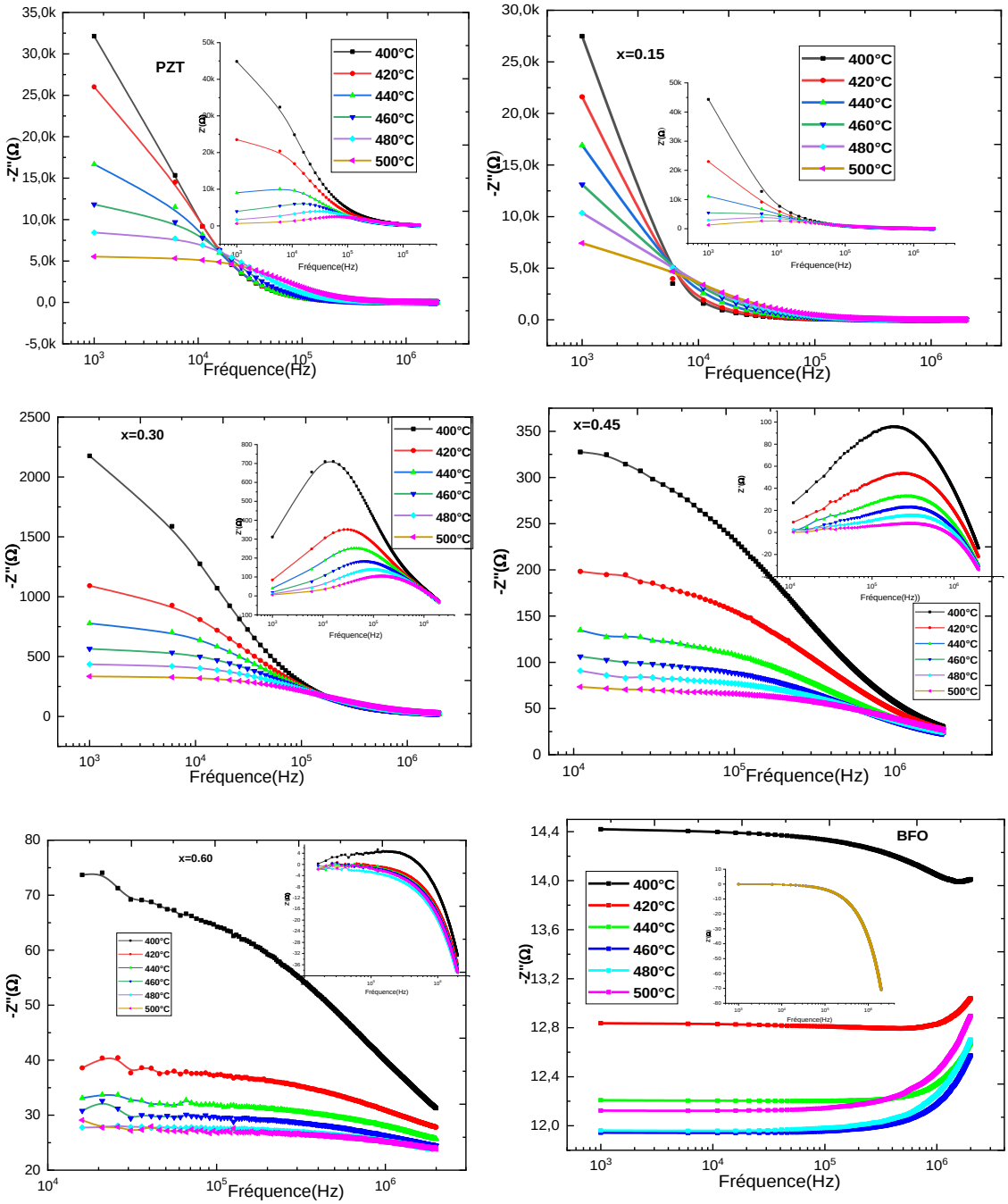


Figure IV. 16 :Variation de Z′ et Z″ en fonction de la fréquence des échantillons (1-x)PZT-xBFO à différente températures.

V.3 . Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons préparé le système (1 -x)PZT- (x)BFO avec la composition x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 et 1.00 à partir du matériau PZT qui est synthétisé par la voie sol-gel et le BFO qui est synthétisé par la voie hydrothermale. Les diffractogrammes DRX de tous les échantillons montrent les pics caractéristiques de PZT et de BFO sans présence de phases secondaires et qu'aucune transition de phase structurelle n'a été détectée. Les résultats de l'affinement de Rietveld des spectres de diffraction des rayons X confirme la coexistence des deux phases rhomboédriques et tétragonale pour le PZT et la structure rhomboédrique avec groupe d'espace R3c pour le BFO. Les structures de ces composés ont été aussi confirmée par le RAMAN.

Les micrographies MEB montrent des petits grains ayant des formes semi-sphériques, et la taille moyenne des grains augmente relativement quand le taux de BFO augmente.

L'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température montre deux comportement différents ; une transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique pour les basses fréquences, et une résonance diélectrique aux hautes fréquences. Les études d'impédance montrent la présence d'une relaxation de type non Debye dans les matériaux et les effets des grains et des limites de grains. Le matériau a un comportement NTCR. Les valeurs des pertes diélectriques des composites (1-x)PZT-xBFO augmentent avec l'augmentation de BFO.

CONCLUSION GENERALE

Le contexte de recherche actuel et l'intérêt majeur que constitue les matériaux multiferroiques prennent une place prépondérante dans la conception des dispositifs électroniques et des applications technologiques potentielles dans de nouveaux dispositifs multifonctionnels. L'objectif principal visé par cette thèse était l'étude des propriétés physicochimiques des matériaux multiferroiques à base de Plomb. L'intérêt de notre travail, a portée sur l'effet des dopants dans la structure cristalline et leur impact sur les propriétés physiques du PZT dopé au Cu et au Fe. D'un autre côté, nous nous sommes intéressé à la synthèse et la caractérisation des deux composites (1-x)PZT-x CFO et (1-x)PZT-x BFO.

Dans le premier chapitre, nous avons commencé par une étude bibliographique sur les généralités des matériaux multiferroiques, leurs types et leurs applications dans divers domaines. La deuxième partie de ce chapitre est consacré plus spécifiquement aux différentes méthodes de synthèse des matériaux et les différentes techniques de caractérisation

Le deuxième chapitre de ce travail a été dédiée à la synthèse et la caractérisation physicochimique des matériaux PFxZT, PZTFx, PCxZT et PZTCx. Ces échantillons ont été préparé par la voie sol-gel. L'étude cristallographique des poudres calcinées par diffraction des rayons X montre que toutes les poudres PFxZT et PZTFx cristallisent dans la phase pérovskite pure sans présence de phases secondaires dans sa configuration rhomboédrique et tétragonale, alors que pour les poudres PCxZT, nous avons remarqué en plus des deux phase la présence d'un pic secondaire dû au CuO à partir de x=0.15. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie RAMAN ainsi que les courbes expérimentales montrent un bon accord avec les résultats de l'ajustement. La caractérisation microstructurale des céramiques PFxZT frittées à 1100°C/4h montre des grains homogènes et de forme assez régulière et pour les céramiques PZTFx, les grains quasi-sphérique et la taille moyenne des grains présente un minimum à x=0.075. Les images MPB des échantillons PCxZT sont constituées de grains irréguliers et denses.

L'étude diélectrique a montré que toutes les compositions deux comportement différents dans le cas de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ; le premier est indépendant de la fréquence indiquant la transition de phase ferro-paraélectrique et le deuxième dépendant de la fréquence montrant la résonance diélectrique. Ce phénomène est obtenu aussi dans le cas de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.

Les courbes Cole-Cole de l'impédance dans les céramique PFxZT montrent un comportement NTCR et une relaxation de type non Debye pour x=0.05 et de type Debye pour les autres échantillons. Pour les céramiques PZTFx, la relaxation est de type Debye. Pour toutes les céramiques étudiées la conductivité électrique en fonction de la fréquence suit la loi de Jonscher, alors qu'en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius.

Dans le troisième chapitre, nous avons reporté les résultats obtenus dans la synthèse des céramiques de (1-x)PZT-xCFO par deux processus diffèrent (mélange avant et après la calcination) et dans la caractérisation de ces échantillons par DRX, Infrarouge IR, spectroscopie Raman, MEB, et par les mesures diélectriques et électriques. La diffraction des rayons X pour les échantillons (1-x)PZT-xCFO montrent les pics caractéristiques des deux matériaux PZT (tétragone et rhomboédrique) et CFO (cubique) avec la présence d'une phase secondaire due au Fe_2O_3. Les résultats de DRX sont confirmés par l'infrarouge et la spectroscopie Raman. Les images MEB, dans la première méthode, montrent des grains de formes irrégulières et de structure non uniforme, ainsi qu'une diminution relative de la taille moyenne, alors que dans la deuxième méthode les grains sont homogènes et irréguliers, avec une différence considérable en taille des grains.

Les mesures diélectriques montrent le phénomène de la relaxation diélectrique. Quand le taux de CFO augmente, la température maximale augmente et la constante diélectrique diminue. La magnétisation et la température Tb augmentent avec l'augmentation de la concentration de CFO. Les tracés de Nyquist montrent que la relaxation de type Debye pour PZT pur et de type non Debye pour les composites. Plus le taux de CFO augmente, plus de la conductivité statique prend place et la dépendance conductivité- fréquence s'éloigne davantage vers les hautes fréquences dû au caractère magnétique de CFO. La dépendance de la conductivité de la température a suivi la loi d'Arrhenius.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales du matériaux multiferroïques (1-x)PZT-xBFO. La DRX indiquent que tous les échantillons cristallisent dans la phase pérovskites pure sans présence de phases secondaires. Les micrographies MEB montrent des grains de formes semi-sphériques. La valeur de εmax augmente avec l'augmentation de teneur en BFO jusqu'à x=0.45 puis elle diminue. Les mesures d'impédance montrent la présence d'une relaxation de type non Debye.

Dans cette thèse, nous avons tout d'abord étudié les différentes techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux multiferroiques à base de plomb. En plus des travaux

réalisés, et comme perspectives, nous envisageons à compléter les études déjà citées dans cette thèse en étudiant :

- Les propriétés magnétiques et du couplage magnétoélectrique des matériaux multiferroiques présentés dans cette thèse (Collaboration).
- L'effet de la pression sur les propriétés structurales, diélectriques et électriques
- L'effet de l'épaisseur des pastilles sur les propriétés diélectriques et électrique.

Nous pensons aussi à de nouveaux composites exemptes de Plomb, en particulier des matériaux de type :

- ✓ (1-x) NbTiO.-x$MgTiO_3$
- ✓ (1-x) NbTiO.-x$MnTiO_3$

Références

[1] M. D. Coulibaly, “Optimisation de couches minces de PZO antiferroélectrique pour le stochage d’énergie,” thése de doctorat, université Bretagne Loire, 2019.

[2] F. Kahoul, “Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra,” pp. 1–157, 2013.

[3] N. Bouchaala, “Etude des propriétés structurale et physico- chimique des systèmes Nd-Fe-Co,” thèse de doctorat, université de Sfax, 2017.

[4] F. Z. Fadil, “Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg / Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines,” thèse de doctorat, Université de Lorraine et usmba, 2012.

[5] R. F. Mould, “Pierre Curie, 1859-1906,” *Curr. Oncol.*, vol. 14, no. 2, pp. 74–82, 2007, doi: 10.3747/co.2007.110.

[6] S. O. R. Moheimani and a J. Fleming, Piezoelectric transducers for vibration control and damping British Library Cataloguing in Publication Data Moheimani, S. O. Reza, p 271-. 2006.

[7] A. Hajjaji, “Caractérisation multi échelle et lois de comportement dans les matériaux ferroélectriques,” thèse de doctorat, L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

[8] P. Taylor, C. Domb, and K. College, “Crystal stability and the theory of ferroelectricity,” *Adv. Phys.*, no. March 2013, pp. 37–41, 2006.

[9] H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 11, pp. 494–498, 1958, doi: 10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x.

[10] T. Thongchai, “Fabrication of Lead Free and Lead Based 1-3 Piezoelectric Composites for High Frequency ultrasound transducers,” thèse de doctorat, university of Birmingham, 2017.

[11] M. Deluca *et al.*, “Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped morphotropic PbZr1-xTixO3,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 3, pp. 488–495, 2011, doi: 10.1002/jrs.2714.

[12] N. S. M. Hadi, “Synthesis and Physical Characterization of Pure, Co-doped CCTO and CCTO-PZT/BT Composites,” thèse de doctorat, FST,usmba Fès, 2020.

[13] B. Noheda, J. Gonzalo, L. Cross, R. Guo, and S. Park, “Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 13, pp. 8687–8695, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.8687.

[14] C. W. Ahn *et al.*, “A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 68, no. 12, pp. 1481–1494, 2016, doi: 10.3938/jkps.68.1481.

[15] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, “Relaxing with relaxors: A review of relaxor ferroelectrics,” *Adv. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 229–327, 2011, doi: 10.1080/00018732.2011.555385.

[16] S. Basov, “Nouvelles approches pour le design de composites multiferroïques nanostructurés de

type (1-3),” thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2018.

[17] D. Sallagoity, “Synthèse et étude d'hétérostructures diélectrique / magnétique dans des membranes d’alumine nanoporeuses” thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2016.

[18] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 984–985, 1960.

[19] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono, “Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO3,” *J. Solid State Chem.*, vol. 145, no. 2, pp. 639–642, 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8267.

[20] J. P. Rivera, “The linear magnetoelectric effect in LiCoPO4 revisited,” *Ferroelectrics*, vol. 161, no. 1, pp. 147–164, 1994, doi: 10.1080/00150199408213364.

[21] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO3,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 164–170, 2004, doi: 10.1038/nmat1080.

[22] J. Wang *et al.*, “Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures,” *Science (80-.).*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003, doi: 10.1126/science.1080615.

[23] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of $BiFeO_3$,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, no. 10, pp. 1931–1940, 1980, doi: 10.1088/0022-3719/13/10/012.

[24] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO3,” *Solid State Commun.*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970, doi: 10.1016/0038-1098(70)90262-0.

[25] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009, doi: 10.1002/adma.200802849.

[26] A. P. Singh, “Synthesis and Characterization of Bismuth Ferrite and Lead Zirconium Titanate (BFO-PZT) Laminate Composite,” Thapar University, Patiala.

[27] E. Bruyer, “Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = lanthanides) et d’hétérostructures $SrTiO_3$ /$BiFeO_3$,” thèse de doctorat, université d’Artois, 2009.

[28] R. C. Kambale, D. Y. Jeong, and J. Ryu, “Current status of magnetoelectric composite thin/thick films,” *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/824643.

[29] C. W. Nan, “Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 9, pp. 6082–6088, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.6082.

[30] K. P. Govind Mallan, A. Jain, and G. S. S. Kalainathan, “Preparation and magnetic properties of nano size zirconium ferrite particles using coprecipitation method,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 2187–2189, 2014.

[31] C. P. Fernández, F. L. Zabotto, D. Garcia, and R. H. G. A. Kiminami, “In situ sol-gel co-synthesis at as low hydrolysis rate and microwave sintering of PZT/Fe_2CoO_4 magnetoelectric composite ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 5925–5933, 2017, doi:

10.1016/j.ceramint.2017.01.100.

[32] M. Kumar, S. Shankar, S. Kumar, O. P. Thakur, and A. K. Ghosh, “Structural, magnetic, dielectric and magneto-dielectric coupling analysis of ferromagnetic-$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ nanocomposites,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 7, pp. 6849–6853, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4637-8.

[33] M. Staruch, D. Hires, D. Violette, D. Navarathne, G. A. Sotzing, and M. Jain, “Structural and Magnetic Properties of $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Nanoparticles for the Magnetoelectric Composite Films,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 131, no. February 2013, pp. 102–109, 2011.

[34] S. Amiri and H. Shokrollahi, “The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 1, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.09.003.

[35] X. Zeng *et al.*, “Direct observation of cation distributions of ideal inverse spinel $CoFe_2O_4$ nanofibres and correlated magnetic properties,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 22, pp. 7493–7500, 2017, doi: 10.1039/c7nr02013a.

[36] D. Lebeugle, “Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques $BiFeO_3$ et $Bi_{0.45}Dy_{0.55}FeO_3$,” thèse de doctorat, *Univ. Paris-sud 11*, 2007.

[37] M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar, A. Anshul, M. Jayasimhadri, and O. P. Thakur, “Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 22, pp. 19487–19510, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04574-2.

[38] Y. Wang, J. Li, and D. Viehland, “Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: Status, challenges and perspectives,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 6, pp. 269–275, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.05.004.

[39] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, 2008, doi: 10.1063/1.2836410.

[40] L. E. Fuentes-Cobas, J. A. Matutes-Aquino, M. E. Botello-Zubiate, A. González-Vázquez, M. E. Fuentes-Montero, and D. Chateigner, “Advances in Magnetoelectric Materials and Their Application,” *Handb. Magn. Mater.*, vol. 24, no. January, pp. 237–322, 2015, doi: 10.1016/bs.hmm.2015.10.001.

[41] C. Cells, “Magneto-electric Nanoparticles to Enable Field-controlled High-Specificity Drug Delivery to Eradicate Ovarian Cancer Cells,” pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/srep02953.

[42] P. Lorena, *Multifuntional Polycrystalline Ferrelectric Materials*, Springer Series in Materials Science, vol. 1, London New York. 2015.

[43] M. M. Vopson, “Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, no. 4, pp. 223–250, 2015, doi: 10.1080/10408436.2014.992584.

[44] L. Driss, “Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO_2 (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l’époxydation du cyclohexène,” thèse de doctorat, université de Poitiers, 2014.

[45] M. Kakihana, “‘Sol-Gel’ preparation of high temperature superconducting oxides,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 7–55, 1996, doi: 10.1007/BF00402588.

[46] S. G. Ullattil and P. Periyat, “Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide,” *Springer Int. Publ. AG*, no. r, pp. 271–283, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-50144-4_9.

[47] G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, and G. Han, “Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation,” J.*Microelectron. Eng.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 568–573, 2003, doi: 10.1016/S0167-9317(02)00967-X.

[48] R.Laudise and T. B., “Hydrothermal Synthesis of Crystals”, J. Chem. Eng. News, 9, 30-43 (1987).

[49] G. Demazeau, “Solvothermal reactions : an original route for the To cite this version : HAL Id : hal-00269253,” *J. Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 2104–2114, 2008.

[50] J. Y. Choi, C. H. Kim, and D. K. Kim, “Hydrothermal synthesis of spherical perovskite oxide powders using spherical gel powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 5, pp. 1353–1356, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02490.x.

[51] B. Guiffard, “Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectrique de type PZT Fluore,” l’INSA de Lyon, 1999.

[52] D. Gendron, “Etude numérique et expérimentale du frittage à l’échelle du grain,” thèse de doctorat, université Bordeaux I, 2005.

[53] M. Hordagoda, “Growth , characterization , and function of ferroelectric , ferromagnetic thin films and their heterostructures,” thèse de doctorat, university of South Florida, 2017.

[54] Benali Meriem, “ Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d’applications dans le domaine médical et de télécommunication" thèse de doctorat, université mohamed V Rabat, 2016.

[55] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969, doi: 10.1107/s0021889869006558.

[56] A. O’Brien, “Investigation of the Structure of the Perovskite Series $(Na_{1-x}K_x)_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$,” thèse de doctorat, University of Warwick institutional repository, 2013.

[57] Y. Alqaheem and A. A. Alomair, *Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes*, vol. 10, no. 2. 2020.

[58] R. Krishna, T. J. Unsworth, and R. Edge, “Raman Spectroscopy and Microscopy,” *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, no. October 2017, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.03091-5.

[59] M. S. Amer, *Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications*, QC463.P5A4. United States of

America, 2008.

[60] P. Colomban, “Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman,” *Actual. Chim.*, no. 2, pp. 12–17, 2003.

[61] S. Petit, “Chapter 12.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, pp. 909–918, 2006, doi: 10.1016/S1572-4352(05)01032-9.

[62] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Elsevier B.V. Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, Johor, Malaysia, 2017.

[63] O. P. Choudhary and P. ka, “Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components,” *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 1877–1882, 2017, doi: 10.20546/ijcmas.2017.605.207.

[64] S. Merazga, “Etude des propriétés des couches minces de carbure de silicium amorphe : Application couche antireflet et passivation,” thèse de doctorat,université des frères MentouriI Constantine, 2018.

[65] A. A. Edwards and B. D. Alexander, “UV-visible absorption spectroscopy, organic applications,” *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 511–519, 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00013-3.

[66] Y. Guo, C. Liu, R. Ye, and Q. Duan, “Advances on water quality detection by uv-vis spectroscopy,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 19, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/app10196874.

[67] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941, doi: 10.1063/1.1750906.

[68] E. P. Velazquez, “Structure-property relations in Sodium-Bismuth Titanate related materials,” thèse de doctorat, university of Sheffield, April, 2019,

[69] S. Steiner, “Defect Chemistry of Sodium Bismuth Titanate and its Solid Solutions,” thèse de doctorat, university Darmstadt, 2019.

[70] R. Brahem, Z. Raddaoui, and M. Bourguiba, “Effect of A-site rare earth substitution on structural, colossal permittivity, and impedance properties of La0.67R0.03Ca0.2Sr0.1MnO3 (R = Pr, Er) manganite,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, no. 7, pp. 4156–4169, 2022, doi: 10.1007/s10854-021-07611-w.

[71] T. Fuqiang and O. Yoshimichi, “Electric Modulus Powerful Tool for Analyzing Dielectric Behavior,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 3, pp. 929–931, 2014, doi: 10.1109/TDEI.2014.004561.

[72] Z. Raddaoui, A. V Trukhanov, A. L. Kozlovskiy, and M. V Zdorovets, “Hopping conduction mechanism and impedance spectroscopy analyses of $La_{0.70}Sr_{0.25}Na_{0.05}Mn_{0.70}Ti_{0.30}O_3$ ceramic,” *Res. Sq.*, vol. DOI: 10.21, 2021.

[73] U. K. Dwivedi, M. Kumari, M. Khan, H. Pawar, R. Singhal, and D. Rathore, “Effect of

concentration on lattice strain, dielectric properties and activation energy of $CoFe_2O_4/BaTiO_3$ nanocomposites," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 6, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04577-8.

[74] D. Rathore, R. Kurchania, and R. K. Pandey, "Structural, magnetic and dielectric properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 0,0.5 and 1) nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 3, pp. 1812–1819, 2013, doi: 10.1166/jnn.2013.7120.

[75] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. R. Ibarra, and J. Santamaría, "Magnetic nanoparticles for drug delivery," *nanotoday*, vol. 2, no. 3, pp. 22–32, 2007.

[76] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, and T. R. Lee, *Tuning the magnetic properties of nanoparticles*, vol. 14, no. 8. 2013.

[77] B. R. Guduri and A. S. Luyt, "Structure and mechanical properties of polycarbonate modified clay nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 1880–1885, 2008, doi: 10.1166/jnn.2008.017.

[78] D. Rahmedov, "Properties of Multiferroic $BiFeO_3$ from First Principles," thèse de doctorat, Turkmen State University Bachelor of Science in Physics,2014.

[79] B. Noheda, J. Gonzalo, L. Cross, R. Guo, and S. Park, "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 13, pp. 8687–8695, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.8687.

[80] C. A. Oliveira, E. Longo, J. A. Varela, and M. A. Zaghete, "Synthesis and characterization of lead zirconate titanate (PZT) obtained by two chemical methods," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1 PART B, pp. 1717–1722, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.068.

[81] A. K. Zak, "Synthesis and characterization of sol-gel derived single- phase PZT nanoparticles in aqueous polyol solution," Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 12(8):1714-171 vol. 88, no. August, 2010.

[82] N. H. et Al, "Study of the dielectric and microstructure prperties of $(1-x)CaCu_3Ti_4O_{12}$-$(x)PbZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ composite," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 161*, no. x, pp. 0–6, 2018.

[83] M. R. Mohammadi, S. A. Tabei, A. Nemati, D. Eder, and T. Pradeep, "Synthesis and crystallization of lead-zirconium-titanate (PZT) nanotubes at the low temperature using carbon nanotubes (CNTs) as sacrificial templates," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 647–654, 2012, doi: 10.1016/j.apt.2011.08.001.

[84] R. Gupta, S. Verma, D. Singh, K. Singh, and K. K. Bamzai, "Effect of Ni/Nb on structure, electrical and ferroelectric properties of 0.5PNN-0.5PZT ceramics," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2015, doi: 10.2298/PAC1501001G.

[85] Y. H. Paik, H. S. Kojori, and S. J. Kim, "Ferroelectric devices using lead zirconate titanate (PZT) nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 7, p. 75204, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/7/075204.

[86] O. Namsar, A. Watcharapasorn, and S. Jiansirisomboon, "Fabrication and Characterization of

PZT / nano-sized," vol. 23, no. 1, pp. 103–106, 2009.

[87] M. V. Ramana, M. P. Reddy, N. R. Reddy, K. V. S. Kumar, V. R. K. Murthy, and B. S. Murty, "Nanocrystalline $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ferroelectric ceramics: Mechanical and electrical properties," *J. Nanomater.*, vol. 2010, no. May, pp. 0–8, 2010, doi: 10.1155/2010/783043.

[88] A. Abellard *et al.*, "Fabrication and modeling of piezoelectric transducers for High-Frequency medical imaging," *Devices Mater. Work. Ajdovščina, Slov. pp.33-37*, 2013.

[89] N. Zhang *et al.*, "The missing boundary in the phase diagram of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$," nature communications, 2014 doi: 10.1038/ncomms6231.

[90] Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, and and D. Pandey, "Room temperature structure of Pb ($Zr_xTi_{1-x}O_3$) around the morphotropic phase boundary region : A Rietveld study," *J. Appl. Phys.*, vol. 3266, 2002, doi: 10.1063/1.1483921.

[91] M. C. Rodríguez-Aranda, F. Calderón-Piñar, R. Mayén-Mondragón, and J. M. Yáñez-Limón, "Synthesis and optical characterization of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ thin films on indium tin oxide/quartz substrates by a simplified sol–gel route," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 6, pp. 3486–3492, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-2859-9.

[92] S. Sharma, V. Singh, R. K. Kotnala, R. Ranjan, and R. K. Dwivedi, "Co-existence of tetragonal and monoclinic phases and multiferroic properties for $x \leq 0.30$ in the $(1 - x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$-$(x)BiFeO_3$ system," *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 165–172, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.06.061.

[93] C. Bedoya, C. Muller, J. L. Baudour, V. Madigou, M. Anne, and M. Roubin, "Sr-doped $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ceramic: Structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 75, no. 1, pp. 43–52, 2000, doi: 10.1016/S0921-5107(00)00383-4.

[94] W. Dmowski, "Structure of Pb(Zr, Ti)O near the morphotropic phase boundary," AIP Conf. Proc. vol. 33, no. 1, pp. 33–44, 2003, doi: 10.1063/1.1399687.

[95] R. Ranjan, R. Kumar, and R. N. P. Choudhary, "Effect of Sm substitution on structural, dielectric, and transport properties of PZT ceramics," *Res. Lett. Phys.*, vol. 2009, pp. 1–5, 2009, doi: 10.1155/2009/382578.

[96] Bouzid Abderrazak, "Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium," thèse de doctorat, univérsité de Lyon,2002.

[97] A. Hizebry, "Propagation de Fisuures Danns les Céramiques Piezo-Electriques de Type PZT : Effets de Dopage au Potassium et Au Niobium," thèse de doctorat, 'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

[98] E. Buixaderas, M. Berta, L. Kozielski, and I. Gregora, "Phase Transitions : A Multinational Raman spectroscopy of Pb (Zr_{1-x} Ti_x $)O_3$ graded ceramics around the morphotropic phase

boundary," *Phase Transitions*, no. July 2013, pp. 37–41, doi: 10.1080/01411594.2011.552049.

[99] M. Deluca *et al.*, "Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped morphotropic $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$," vol. 2010, no. April 2010, pp. 488–495, 2011, doi: 10.1002/jrs.2714.

[100] P. Kour, S. K. Pradhan, P. Kumar, S. K. Sinha, and M. Kar, "Enhanced ferroeletric and piezoelectric properties of Nd^{3+} doped PZT nanoceramics," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1728, pp. 3–7, 2016, doi: 10.1063/1.4946541.

[101] D. A. Sanchez *et al.*, "Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate - Lead zirconate titanate (PFT/PZT)," *AIP Adv.*, vol. 1, no. 4, pp. 0–14, 2011, doi: 10.1063/1.3670361.

[102] M. Bian *et al.*, "Phase transition of $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ceramics discovered by Raman spectroscopy and in situ synchrotron XRD under stress field," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, no. 2, 2020, doi: 10.1063/5.0019034.

[103] N. Gouitaa, "Elaboration par voie solide et caractérisations physicochimiques des céramiques multiféroïques de type pérovskite $BaTiO_3$ dopées et/ou co-dopées au Fe, Bi et/ou Zr.," thèse de doctorat, usmba, Fès, 2020.

[104] H. Ganegoda *et al.*, "Role of Fe Doping on Local Structure and Electrical and Magnetic Properties of PbTiO3," *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 22, pp. 12342–12354, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c02297.

[105] R. Hammoum, "Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisées dans le niobate de lithium (PPLN)," Unité de recherche commune Université de Metz – Supélec - CNRS, 2009.

[106] T. Lamcharfi, "Elaboration par voie hydrothermale et caractérisations des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au lanthane .," thèse de doctorat, usmba,Fès, 2005.

[107] E. M. B. Ourim, H. T. Anaka, M. G. Abbay, and G. F. Antozzi, "Internal Friction and Dielectric Measurements in Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 5542, 2000.

[108] T. Lamcharfi *et al.*, "Dielectric and relaxation studies in hydrothermal processed PLZT ceramics," M. J. condensed matter vol. 6, no. 1, pp. 76–82, 2005.

[109] A. El Basset, "Synthèse et Caractérisation de matériaux de Titanate de Baryum purs et dopés au Strontium et au Zirconium," thèse de doctorat , usmba Fès, 2014.

[110] A. Peláiz-Barranco and J. D. S. Guerra, "Dielectric Relaxation Phenomenon in Ferroelectric Perovskite-related Structures," *http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics*, 2010.

[111] T. J. Ikyumbur, F. Gbaorun, and S. A. Ochi, "The Dielectric Study of Ethylene Glycol as a Coolant Using Davidson- Cole Relaxation Model," *Curr. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 1–7, 2019, doi: 10.9734/cjast/2019/38947.

[112] J. Manceau, “Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal .,” thèse de doctorat, Université Joseph Fourier 2008.

[113] A. Feteira, “Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: An industrial perspective,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 5, pp. 967–983, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.02990.x.

[114] S. Hirano and A. Kishimoto, “Role of the interface in the temperature dependence of the resistivity of conductive composite thin films,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 39, no. 3 A, pp. 1193–1199, 2000, doi: 10.1143/jjap.39.1193.

[115] J. Diani and K. Gall, “Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model,” *Society*, pp. 1–10, 2006, doi: 10.1002/pen.

[116] X. Cheng, X. Li, G. Chen, and H. Cui, “Influence of sintering method on the PTCR effect and microstructures of Sm_2O_3-doped $BaTiO_3$-based ceramics sintered in a reducing atmosphere,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. xxxx, pp. S249–S252, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.246.

[117] L. Kola, A. B. Swain, M. Rath, M. S. R. Rao, and P. Murugavel, “Impedance characteristics and PTCR effect in lead free $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ piezoceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, no. June, pp. 371–378, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.06.021.

[118] T. Z. Xu, X. W. Zhu, G. Min, S. W. Wang, W. Z. Jiang, and Z. Xiao, “The positive temperature coefficient of resistivity effect in (1-x)$KNbO_{3-x}BaGeO_3$ based ceramics,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 476–478, pp. 1046–1049, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.476-478.1046.

[119] A. K. Jonscher, “Dielectric relaxation in solids,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1999.

[120] K. Funke, “Jump relaxation in solid conductors,” *Solide state*, vol. 66, pp. 270–276, 1985.

[121] D. N. Singh, “Structural , Electrical and Magnetic Study in Nanocrystallite La_2CuMnO_6 Ceramics,” *Res. Sq.*, 2021.

[122] S. Manzoor, S. Husain, A. Somvanshi, and M. Fatema, “Investigation of relaxation phenomenon in lanthanum orthoferrite extracted through complex impedance and electric modulus spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 6, 2020, doi: 10.1063/5.0013245.

[123] M. Prabu, I. B. Shameem Banu, S. Gobalakrishnan, and P. K. Praseetha, “Structural studies and electrical properties of PZT (52/48) electroceramics synthesized by sol–gel route,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 5, pp. 5351–5356, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4434-4.

[124] N. Ortega, A. Kumar, R. S. Katiyar, and C. Rinaldi, “Dynamic magneto-electric multiferroics PZT/CFO multilayered nanostructure,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 19, pp. 5127–5142, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3635-0.

[125] A. Peláiz-Barranco, “Dielectric relaxation and electrical conductivity in ferroelectric ceramic/polymer composites around the glass transition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 21, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1063/1.4720159.

[126] J. Grandgirard, D. Poinsot, L. Krespi, J. P. Nénon, and A. M. Cortesero, “Costs of secondary

parasitism in the facultative hyperparasitoid Pachycrepoideus dubius: Does host size matter?," *Entomol. Exp. Appl.*, vol. 103, no. 3, pp. 239–248, 2002, doi: 10.1023/A.

[127] E. Pakizeh, "Optical response and structural properties of Fe-doped $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ nanopowders," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 6, pp. 4872–4881, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03050-1.

[128] H. Ganegoda, J. A. Kaduk, and C. U. Segre, "X-ray powder diffraction refinement of $PbTi_{(1-x)}Fe_xO_{(3-\delta)}$ solid solution series," *Powder Diffr.*, vol. 28, no. 4, pp. 238–245, 2013, doi: 10.1017/S0885715613000511.

[129] J. A. S. Caceres, C. A. C. Passos, J. V. S. Chagas, R. C. Barbieri, and R. T. Corteletti, "Study of structural and electric properties of the PZT 52/48 doped with Er^{+3}," *Mater. Res.*, vol. 22, no. 5, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0123.

[130] A. G. Souza Filho *et al.*, "Raman scattering study of the (formula presented) system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 66, no. 13, pp. 1–4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.132107.

[131] R. N. Perumal, S. Sadhasivam, and V. Athikesavan, "Structural, dielectric, AC conductivity, piezoelectric and impedance spectroscopy studies on $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$:RE^{3+}(RE^{3+}: La^{3+}, Nd^{3+} and Dy^{3+}) ceramics," *Results Phys.*, vol. 15, no. November 2018, p. 102729, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102729.

[132] K. R. Sahu and U. De, "Impedance Spectroscopy of Piezoelectric $0.963PbNb_2O_6$ – $0.037Ca_{0.6}TiO_3$," *Mater. Today Proc.*, vol. 11, pp. 859–868, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.03.057.

[133] Z. Zhu, N. Zheng, G. Li, and Q. Yin, "Dielectric and electrical conductivity properties of PMS-PZT ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 717–719, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00750.x.

[134] R. Gupta, S. Verma, D. Singh, K. Singh, and K. K. Bamzai, "Effect of Ni / Nb on structure , electrical and ferroelectric properties of," pp. 1–9, 2015.

[135] S. Samanta, M. Muralidhar, V. Sankaranarayanan, K. Sethupathi, M. S. R. Rao, and M. Murakami, "Band gap reduction and redshift of lattice vibrational spectra in Nb and Fe co-doped PLZT," *J. Mater. Sci.*, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1425-7.

[136] M. Prabu *et al.*, "Optical studies of pulsed laser deposited nanostructured $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin film by spectroscopic ellipsometry," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 7, pp. 5335–5341, 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.8689.

[137] G. H. Khorrami, A. Khorsand Zak, A. Kompany, and R. Yousefi, "Optical and structural properties of X-doped (X = Mn, Mg, and Zn) PZT nanoparticles by Kramers-Kronig and size strain plot methods," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 7, pp. 5683–5690, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.04.012.

[138] S. K. Loyalka and C. A. Riggs, “Inverse Problem in Diffuse Reflectance Spectroscopy: Accuracy of the Kubelka-Munk Equations,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, no. 8, pp. 1107–1110, 1995, doi: 10.1366/0003702953964976.

[139] B. Nagaraj, S. Aggarwal, T. K. Song, T. Sawhney, and R. Ramesh, “Leakage current mechanisms in lead-based thin-film ferroelectric capacitors,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 24, pp. 16022–16027, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.16022.

[140] S. K. Pradhan *et al.*, “Tuning of dielectric and impedance properties of PVDF by incorporation of Mg doped PZT,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16842–16852, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9779-4.

[141] M. Mesrar, T. Lamcharfi, N. S. Echatoui, F. Abdi, and F. Z. Ahjyaje, “Hydrothermal Synthesis of Oxide and Carbonate Powders of (1-x)($Na_{0.5}$ $Bi_{0.5}$)TiO_3-x $BaTiO_3$ Ceramics,” *Asian J. Chem.*, vol. 29, no. 8, pp. 1757–1760, 2017.

[142] H. Li, J. Liu, H. Yu, and S. Zhang, “Relaxor behavior and Raman spectra of CuO-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ferroelectric ceramics,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 3, no. 3, pp. 177–183, 2014, doi: 10.1007/s40145-014-0106-0.

[143] D. Das, “Electromechanical response of textured ferroelectric PZT thin film stacks,” thèse de doctorat,University of Illinois at Urbana-Champaign, 2017.

[144] M. Mesrar, “Effect of barium doping on electrical and electromechanical,” *Mediterr. J. Chem.*, vol. 8, no. 2, pp. 198–208, 2019.

[145] M. Ahabboud, M. Amarass, F,Z. A. Abdi, and T. Lamcharfi, “Structural and dielectric properties of Pb ($Zr_{0.52}$ $Ti_{0.48}$)$_{1-3x/4}Fe_x$ O_3 ceramics at 0≤x≤0.20 prepared by sol-gel method,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1–3, 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1160/1/012001.

[146] K. Prasad, C. K. Suman, and R. N. P. Choudhary, “Electrical characterisation of Pb_2 Bi_3 $SmTi_5$ O_{18} ceramic using impedance spectroscopy,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 105, no. 5, 2006, doi: 10.1179/174367606X115940.

[147] J. Suchanicz, K. Kluczewska-chmielarz, D. Sitko, and G. Ł. O. Jag, “Electrical transport in lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 10, no. 1, pp. 152–165, 2021.

[148] C. C. Wang *et al.*, “Oxygen-vacancy-related dielectric relaxations in $SrTiO_3$ at high temperatures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 9, pp. 1–10, 2013, doi: 10.1063/1.4794349.

[149] M. Atif and M. Nadeem, “Interplay between the ferromagnetic and ferroelectric phases on the magnetic and impedance analysis of (x)$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$-(1 - x)$CoFe_2O_4$ composites,” *J. Alloys Compd.*, pp. 447–453, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.007.

[150] M. Atif, M. Nadeem, R. Grossinger, R. S. Turtelli, and F.Kubel, “Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties in (1-x)$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ + (x)$CoFe_2O_4$ composites,” *J Mater Sci Mater Electron other*, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3418-0.

[151] C. P. Fernández, F. L. Zabotto, D. Garcia, and R. H. G. A. Kiminami, “In situ sol–gel co-

synthesis under controlled pH and microwave sintering of PZT/$CoFe_2O_4$ magnetoelectric composite ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 3239–3249, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.115.

[152] S. Nayak, T. Kumar, and D. Khastgir, "permittivity : Switchable dielectric phase transition with temperature," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 13, pp. 14490–14498, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.056.

[153] A. A. Sattar, H. M. El-Sayed, and I. Alsuqia, "Structural and magnetic properties of CoFe2O4/NiFe2O4 core/shell nanocomposite prepared by the hydrothermal method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 395, pp. 89–96, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.07.039.

[154] B. Meriem, "Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication," Mohammed V Rabat, 2016.

[155] A. R. Iordan *et al.*, "In situ preparation of $CoFe_2O_4$-Pb(ZrTi)O_3 multiferroic composites by gel-combustion technique," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2807–2813, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.031.

[156] C. P. Fernández, F. L. Zabotto, D. Garcia, and R. H. G. A. Kiminami, "In situ sol-gel co-synthesis at as low hydrolysis rate and microwave sintering of PZT/Fe_2CoO_4 magnetoelectric composite ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 5925–5933, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.100.

[157] M. Salami, O. Mirzaee, A. Honarbakhsh-Raouf, S. A. N. H. Lavasani, and A. K. Moghadam, "Structural, morphological and magnetic parameters investigation of multiferroic (1-x)$Bi_2Fe_4O_9$-x$CoFe_2O_4$ nanocomposite ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 14701–14709, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.199.

[158] S. Singh *et al.*, "Synthesis and characterization of PZT : CF magnetoelectric composites Synthesis and characterization of PZT : CF magnetoelectric," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 176, no. 1, pp. 109–117, 2016, doi: 10.1080/10584587.2016.1249782.

[159] E. Pervaiz, I. H. Gul, and H. Anwar, "Hydrothermal synthesis and characterization of $CoFe_2O$ 4 nanoparticles and nanorods," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 2, pp. 415–424, 2013, doi: 10.1007/s10948-012-1749-0.

[160] M. Atif and M. Nadeem, "Interplay between the ferromagnetic and ferroelectric phases on the magnetic and impedance analysis of (x)Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3-(1 - x)$CoFe_2O_4$ composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 447–453, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.007.

[161] X. Wu *et al.*, "Multiferroic properties of $CoFe_2O_4$/PbZr $_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ composite ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 380, no. 1 PART 1, pp. 48–55, 2009, doi: 10.1080/00150190902872982.

[162] J. H. Peng *et al.*, "Electrical, magnetic, and direct and converse magnetoelectric properties of(1-x)Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3-(x)$CoFe_2O_4$(PZT-CFO) magnetoelectric composites," *J. Magn. Magn.*

Mater., vol. 378, pp. 298–305, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.11.060.

[163] M. Xie, Y. Bao, H. Nie, F. Cao, X. Dong, and G. Wang, "The effects of composition, temperature and hydrostatic pressure on phase transition behaviors in $(Pb_{1-1.5x}La_x)(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O_3$ ceramics," *Shanghai Inst. Ceram. Chinese Acad. Sci.*, pp. 1–16, 2020, doi: 10.21203/rs.3.rs-25916/v1.

[164] N. Gouitaa, T. Lamcharfi, M. F. Bouayad, F. Abdi, N. S. Echatoui, and N. Hadi, "Dielectric anomalies of BaTi1-xFexO3 ceramics for x = 0.0 to 0.6 of Fe doping concentration," *Asian J. Chem.*, vol. 29, no. 10, pp. 2143–2148, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20653.

[165] A. Malika, A. M, A. F. Z, A. F, and L. T, "Structural and dielectric properties of Pb ($Zr_{0.52}$ $Ti_{0.48}$ $)O_3$," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1–3, 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1160/1/012001.

[166] M. Atif, M. Nadeem, R. Grossinger, R. S. Turtelli, and F. Kubel, "Magnetic , dielectric and magnetoelectric properties," *J Mater Sci Mater Electron DOI*, no. x, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3418-0.

[167] S. S. Chougule and B. K. Chougule, "Studies on electrical properties and the magnetoelectric effect on ferroelectric-rich (x)$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$+(1-x) PZT ME composites," *Smart Mater. Struct.*, vol. 16, no. 2, pp. 493–497, 2007, doi: 10.1088/0964-1726/16/2/030.

[168] C. G. Koops, "On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies," *Phys. Rev.*, vol. 83, no. 1, pp. 121–124, 1951, doi: 10.1103/PhysRev.83.121.

[169] C. Li *et al.*, "A comparative study on the structural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of $CoFe_2O_4/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ multiferroic composite with different molar ratios," *J. Phys. Commun.*, vol. 3, no. 12, pp. 0–13, 2019, doi: 10.1088/2399-6528/ab5ea8.

[170] G. Najwa, L. Taj-dine, A. Farid, E. Nor-Said, and A. Mustapha, " Diffuse and relaxor phase transitions of Ba $_{0.95}Bi_{0.05}Ti_{1-x}Fe_x$ O_3 ceramics at x=0.00 to 1.00 of Fe content, prepared by solid state method ," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1160, no. 1, p. 012006, 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1160/1/012006.

[171] L. K. Pradhan, R. Pandey, R. Kumar, and M. Kar, "Lattice strain induced multiferroicity in PZT-CFO particulate composite," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 7, 2018, doi: 10.1063/1.5008607.

[172] P. R. Mandal and T. K. Nath, "Magnetoelectric response and dielectric property of multiferroic $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$-$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ nanocomposites," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 112, no. 3, pp. 789–799, 2013, doi: 10.1007/s00339-013-7691-6.

[173] L. Weng, Y. Fu, S. Song, J. Tang, and J. Li, "Synthesis of lead zirconate titanate-cobalt ferrite magnetoelectric particulate composites via an ethylenediaminetetraacetic acid-citrate gel process," *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 6, pp. 465–468, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.11.032.

[174] C. Elissalde and J. Ravez, "Ferroelectric ceramics: Defects and dielectric relaxations," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1957–1967, 2001, doi: 10.1039/b010117f.

[175] F. Boyer, P. A. Olivier, and M. Guehenec, "Comportement mécanique et électrique d ' un

composite PEEK / fibres de carbone / nanotubes de carbone," *Comptes Rendus des JNC 17*, no. February 2016, 2011.

[176] J. Płcharski and W. Weiczorek, "PEO based composite solid electrolyte containing nasicon," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, no. Part 2, pp. 979–982, 1988, doi: 10.1016/0167-2738(88)90315-3.

[177] W. Chen *et al.*, "Impedance spectroscopy and conductivity mechanism of $CoFe_2O_4$-$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ composite thick films," *J. Alloys Compd.*, vol. 508, no. 1, pp. 141–146, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.08.029.

[178] N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, "Impedance spectroscopy of multiferroic Pb Zr_x Ti_{1-x} O_3/Co Fe_2 O_4 layered thin films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–10, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.014111.

[179] I. H. Gul, A. Maqsood, M. Naeem, and M. N. Ashiq, "Optical , magnetic and electrical investigation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route," *J. Alloys Compd.*, vol. 507, no. 1, pp. 201–206, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.155.

[180] R. Samad, M. ud D. Rather, K. Asokan, and B. Want, "Dielectric and magnetic properties of rare-earth-doped cobalt ferrites and their first-order reversal curve analysis," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, no. 8, pp. 22–25, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2804-5.

[181] J. H. De boer and E. J. W. Verwey, "Semi-conductors with partially and with completely filled 3 d -lattice bands," *IOPscience*, vol. 59, 1937.

[182] W. Chen *et al.*, "Impedance spectroscopy and conductivity mechanism of $CoFe_2O_4$-$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ composite thick films," *J. Alloys Compd.*, no. 1, pp. 141–146, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.08.029.

[183] B. N. Parida, N. Panda, R. Padhee, P. R. Das, and R. N. P. Choudhary, "Dielectric relaxation and impedance analysis of ferroelectric double perovskite Pb_2BiNbO_6," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, no. 2, pp. 1824–1831, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5732-6.

[184] J. H. Park, M. G. Kim, S. J. Ahn, S. Ryu, and H. M. Jang, "Interfacial strain-mediated magnetoelectric coupling as reflected in extended X-ray absorption spectra of $CoFe_2O_4$-dispersed $Pb(Zr,Ti)O_3$ matrix composites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 13, pp. 1971–1974, 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.12.019.

[185] A. Chaudhuri and K. Mandal, "Large magnetoelectric properties in $CoFe_2O_4$:$BaTiO_3$ core-shell nanocomposites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 377, pp. 441–445, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.10.142.

[186] Y. Kumar, A. Sharma, and P. M. Shirage, "Impact of different morphologies of $CoFe_2O_4$ nanoparticles for tuning of structural, optical and magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 778, no. December, pp. 398–409, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.128.

[187] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, "Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe $_2O_4$," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 1, pp. 89–96, 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.019.

[188] D. Tang *et al.*, "Ordered multiferroic $CoFe_2O_4$-$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ coaxial nanotube arrays with enhanced magnetoelectric coupling," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 46, pp. 29096–29102, 2017, doi: 10.1039/c7ra04183g.

[189] D. Chien *et al.*, "Tuning magnetoelectric coupling using porosity in multiferroic nanocomposites of ALD-grown $Pb(Zr,Ti)O_3$ and templated mesoporous $CoFe_2O_4$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 11, 2016, doi: 10.1063/1.4962536.

[190] L. G. Van Uitert, "Effects of annealing on the saturation induction of ferrites containing nickel and/or copper," *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 4, pp. 478–481, 1957, doi: 10.1063/1.1722775.

[191] M. T. Rahman and C. V. Ramana, "Impedance spectroscopic characterization of gadolinium substituted cobalt ferrite ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 16, 2014, doi: 10.1063/1.4896945.

[192] I. M. Hodge, K. L. Ngai, and C. T. Moynihan, "Comments on the electric modulus function," *J. Non. Cryst. Solids*, no. 2, pp. 104–115, 2005, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.089.

[193] R. Ranjan, R. Kumar, N. Kumar, B. Behera, and R. N. P. Choudhary, "Impedance and electric modulus analysis of Sm-modified $Pb(Zr_{0.55}Ti_{0.45})_{1-x/4}O_3$ ceramics," *J. Alloys Compd.*, no. 22, pp. 6388–6394, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.003.

[194] A. Manzoor, A. M. Afzal, M. Umair, A. Ali, M. Rizwan, and M. Z. Yaqoob, "Synthesis and characterization of Bismuth ferrite ($BiFeO_3$) nanoparticles by solution evaporation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 393, pp. 269–272, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.05.066.

[195] M. Muneeswaran, P. Jegatheesan, and N. V. Giridharan, "Synthesis of nanosized $BiFeO_3$ powders by co-precipitation method," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 8, no. 3, pp. 341–346, 2013, doi: 10.1080/17458080.2012.685954.

[196] C. R. Foschini, M. A. Ramirez, S. R. Simões, J. A. Varela, E. Longo, and A. Z. Simões, "Piezoresponse force microscopy characterization of rare-earth doped $BiFeO_3$ thin films grown by the soft chemical method," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2185–2195, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.08.083.

[197] T. El Manar, "Optimization of the synthesis of multiferroic bismuth ferrite $BiFeO_3$ nanopowerds by hydrothermal method," *J. Tunis. Chem. Soc.*, no. January, pp. 38–42, 2016.

[198] S. Sharma, V. Singh, R. K. Kotnala, and R. K. Dwivedi, "Comparative studies of pure $BiFeO_3$ prepared by sol-gel versus conventional solid-state-reaction method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 4, pp. 1915–1921, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-1820-7.

[199] X. Y. Zhang, X. W. Qi, Z. Y. Yang, and R. X. Zhong, "Comparative studies of multiferroic BiFeO3powders prepared by hydrothermal method versus sol-gel process," *Appl. Mech. Mater.*,

vol. 670–671, no. 3, pp. 113–116, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.670-671.113.

[200] S. Sharma and R. K. Dwivedi, "Substitutionally driven phase transition and enhanced multiferroic and electrical properties of (1−x) $BiFeO_3$– (x) $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ceramics ($0.0 \leq x \leq 1.00$)," *J. Alloys Compd.*, vol. 692, pp. 770–773, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.067.

[201] S. Sharma, "Rietveld analysis, magnetic, transport, and optical properties of (1 − x)$BiFeO_3$–(x)$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics prepared by sol–gel route," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 10, pp. 7776–7785, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03316-8.

[202] C. P. Bhole, "Antiferromagnetic to paramagnetic phasetransitions in bismuth ferrite ($BiFeO_3$) ceramics by solid state reaction," *Ceram. - Silikaty*, vol. 56, no. 2, pp. 127–129, 2012.

[203] F. Yan *et al.*, "Role of Pb ($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$) O_3 substitution in multiferroic properties of polycrystalline BiFeO3 thin films," *J. Appl. Phys*, vol. 114116, pp. 0–6, 2011, doi: 10.1063/1.3668123.

[204] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, and P. Papet, "Transition to a cubic phase with symmetry-breaking disorder in $PbZr_{0.52}Ti0_{.48}O_3$ at high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 1–4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.214102.

[205] E. Buixaderas, M. Berta, L. Kozielski, and I. Gregora, "Raman spectroscopy of $Pb(Zr1\text{-}xTi_x)O_3$ graded ceramics around the morphotropic phase boundary," *Phase Transitions*, no. July 2013, pp. 37–41, doi: 10.1080/01411594.2011.552049.

[206] S. Sharma, V. Singh, R. K. Dwivedi, R. Ranjan, A. Anshul, and S. S. Amritphale, "Phase transformation , improved ferroelectric and magnetic properties of (1x) $BiFeO_3$–x$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ solid solutions Subhash," *J. Appl. Phys.*, vol. 224106, pp. 0–7, 2014, doi: 10.1063/1.4882067.

[207] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, and M. Miyayama, "Raman scattering study of multiferroic $BiFeO_3$ single crystal," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2 SUPPL. PART 2, pp. 2006–2008, 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.10.282.

[208] P. Pandit, S. Satapathy, P. K. Gupta, and V. G. Sathe, "Effect of coalesce doping of Nd and la on structure, dielectric, and magnetic properties of $BiFeO_3$," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, pp. 3–10, 2009, doi: 10.1063/1.3264836.

[209] N. Panda, S. Pattanayak, R. N. P. Choudhary, and A. Kumar, "Effect of La-substitution on structural, dielectric and electrical properties of ($Bi_{0.5}Pb_{0.5}$) ($Fe_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25}$)$O_3$," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 9, 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0321-3.

[210] S. Sharma, V. Singh, and R. K. Dwivedi, "Electrical properties of (1-x) BFO - (x) PZT multiferroics synthesized by sol-gel method: Transition from relaxor to non-relaxor," *J. Alloys Compd.*, vol. 682, pp. 723–729, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.301.

[211] S. Brahma, R. N. P. Choudhary, and S. A. Shivashankar, "Structural, thermal and electrical

characterization of NdLiMo $_2O_8$ electroceramics, using impedance spectroscopy," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 2, pp. 357–362, 2012, doi: 10.1016/j.jpcs.2011.09.028.

[212] B. K. Barick, K. K. Mishra, A. K. Arora, R. N. P. Choudhary, and D. K. Pradhan, "Impedance and Raman spectroscopic studies of ($Na_{0.5}Bi_{0.5}$)TiO_3," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 35, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/35/355402.

جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES
كلية العلوم والتقنيات فاس
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE FÈS

Résumé de la thèse

En raison des récentes recherches de miniaturisation dans le domaine de l'électronique, les matériaux ferroélectriques ont été rendus très attractifs dans de nombreuses applications grâce à leurs diverses propriétés physiques. Récemment, Les chercheurs portent de plus en plus un intérêt particulier aux matériaux dits multiferroïques qui surmontent les inconvénients des ferroélectriques (FE) et ferromagnétiques (FM) tout en conservant les avantages de ces deux types de matériaux. Dans cette thèse nous nous intéressons à la synthèse et la caractérisation des matériaux multiferroïques à base de plomb. Ainsi, nous avons étudié le système à structure pérovskite $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT) dopé au fer et au cuivre et les solutions solides (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-x$CoFe_2O_4$ (PZT-CFO) et (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-x$BiFeO_3$ (PZT-BFO).

En premier lieu, les céramiques PZT dopées aux ions magnétiques Cu^{2+} et Fe^{2+} dans le site Pb^{2+} et dans le site (Zr^{4+}/Ti^{4+}) sont préparées par la méthode sol gel avec une température de calcination de 700°C. Les résultats de l'étude structurale montrent la coexistence de la phase tétragonale et rhomboédrique. L'étude des propriétés diélectriques montre un comportement indépendant de la fréquence pour les basses fréquences et indiquent une transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Par ailleurs, un phénomène de résonance piézo-électrique est observé pour les hautes fréquences

Dans le cas de la solution solide PZT-CFO, le CFO est synthétisé par la voie solide et les deux composés sont calcinés. Deux cas ont été étudiés : le mélange des deux matériaux est effectué après la calcination et le mélange est effectué avant la calcination. L'affinement Rietveld des diagrammes DRX confirme la formation d'une structure spinelle cubique pour la phase ferrite (CFO) et tétragonale avec une structure pérovskite rhomboédrique pour la phase ferroélectrique (PZT. Les résultats des études SEM montre une distribution non uniforme des grains de CFO dans les composites étudiées. La constante diélectrique augmente avec la teneur en CFO, avec l'apparition d'un phénomène de la relaxation diélectrique.

Les résultats DRX des composites PZT-BFO montre la présence de phases pures $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ et $BiFeO_3$. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie Raman. La valeur de ε_{max} augmente avec l'augmentation de teneur en BFO dans les composés (1-x)PZT-xBFO et les pertes diélectriques augmentent.

Mots clés : matériaux multiferroïques, $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, solutions solides, PZT-CFO, PZT-BFO, transition de phase, diélectrique, relaxation,